



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES BASADOS  
EN LA ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS  
VOLANTES. CARACTERIZACIÓN DE GELES N-A-S-H  
EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE SÍLICE SOLUBLE.  
EFECTO DEL  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

**TESIS DOCTORAL**

**MARÍA CRIADO SANZ**

**DIRECTORES: Dr. Ángel Palomo Sánchez**

**Dra. Ana Fernández Jiménez**

**TUTORA: Dra. Esther Delgado Laita**



**Instituto de Ciencias de la Construcción**

**“Eduardo Torroja”**

**(CSIC)**

**Madrid 2007**





Dedicado a la persona más cercana  
y querida: Ángel Luis.

A mis padres: Rufo y Joaquina,  
a mi hermana Ángeles, a mis cuñados  
y a mi sobrino Pablo.





## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera expresar mis más sincero agradecimiento a todas aquellas personas sin cuya inestimable ayuda y colaboración, hubiese sido muy difícil la realización del presente trabajo de investigación.

En primer lugar, desearía agradecer al Dr. Ángel Palomo y a la Dra. Ana Fernández, directores de esta tesis doctoral, su guía y apoyo así como las oportunidades y retos profesionales que me han brindado.

De igual forma quisiera agradecer a la Dra. Esther Delgado, tutora de este trabajo por su cooperación y ayuda.

Al Dr. Jesús Sanz y a la Dra. Isabel Sobrados, del Instituto de Materiales de Madrid (CSIC), por su colaboración en la realización e interpretación de las muestras analizadas a través de NMR MAS.

Al Dr. Miguel Ángel García y a la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Gómez, de la Universidad de Málaga, por su ayuda en la realización de las muestras analizadas por el método Rietveld.

Al Dr. Tomás Vázquez, a la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Blanco, a la Dra. Francisca Puertas, a la Dra. Sagrario Martínez y al Dr. Rafael Talero, investigadores del departamento de Síntesis, Caracterización y Reciclado de Materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC) por su colaboración y apoyo científico.

Al mismo tiempo quiero agradecer al Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC) en el que se ha llevado a cabo este trabajo de investigación. A todas las personas que han participado en la realización de los diferentes ensayos y al personal de administración, delineación, biblioteca, reprografía, etc. y en concreto a todas las personas del departamento de Síntesis, Caracterización y Reciclado de Materiales. Quisiera dar las gracias muy especialmente a Jose Luis García y a Alfredo Gil, responsables del laboratorio de ensayos físicos, por su dirección y ayuda en la realización de los ensayos físicos, así como por su amistad y cariño, a Mar Alonso, jefa

del laboratorio de análisis químicos, por su apoyo en la realización de los ensayos químicos y sobre todo por su amistad, y finalmente a la secretaria Dolores Hernández.

La realización de los trabajos de microscopía y de difracción de RX de esta tesis doctoral no hubiese sido posible tampoco sin la colaboración de Jose Manuel Lluca (IETcc-CSIC) y de Jose Luis Pita (IETcc-CSIC), respectivamente.

No puedo olvidarme de mis compañeros del departamento por el apoyo y la ayuda desinteresada mostrada. En este sentido, quiero expresar mi gratitud a Marta Palacios, a Sergio Ferreiro, a Olga Rodríguez, a Isabel Sáez, a Nuria Husillos, Paco Morales y a mis niñas que me han ayudado a crecer profesionalmente y sobre todo personalmente: Inés García, Paula Carmona, Irene García, Celia Varga y M<sup>a</sup> José Sánchez. También tengo que acordarme de todas aquellas personas que a lo largo de estos años han pasado por el Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”: Laura Ureña, Nacho Ereña, Fran Adeva, Imad Elkhadiri, Mónica Vicent y Carlos Pastor.

Finalmente desearía dar las gracias a mis padres que sin su esfuerzo no podría haber alcanzado mis metas personales y profesionales, al igual que a mi hermana que me ha apoyado incondicionalmente, a mis abuelos: Lino y Rosina, a mis cuñados, a mis suegros y a mi sobrino. También querría agradecer a mis amigos su apoyo a lo largo de estos años: Cristina, Noelia, Raúl, Isa, Bea, Jose Carlos, Elena, Viti, Soraya, César, Isabel, Jose y a mis amigos de Santiuste. Y por supuesto, a Ángel Luis por soportarme y ayudarme en los momentos difíciles y darme el apoyo y la confianza necesaria para poder realizar este trabajo de investigación.

## RESUMEN

La memoria aquí descrita pone de manifiesto que un gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) es el principal producto de reacción de todos los sistemas cementantes desarrollados en el presente trabajo: sistemas de ceniza volante activada alcalinamente. Dicho gel es el que confiere al material las propiedades cementantes (adherentes) y consecuentemente las propiedades mecánico-resistentes.

La presencia de sílice soluble afecta a la cinética de formación de dicho gel pero no a su composición final. La evolución mecánico-resistente que a lo largo del tiempo presentan los distintos materiales estudiados, indica que la prolongación del curado térmico afecta siempre positivamente al desarrollo mecánico del material.

Desde el punto de vista nanoestructural se demuestra que el gel N-A-S-H presenta dos bandas características en IR: una banda ancha que aparece en torno a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si, Al) y otra banda que aparece a  $460\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de deformación de los enlaces T-O-T. A su vez se ha observado que la banda de tensión asimétrica está constituida por dos tipos de enlaces Si-O: enlaces puente Si-O(Si) y enlaces terminales Si-O<sup>-</sup>.

El gel N-A-S-H es un tectosilicato en el que los silicios tetraédricos están rodeados por Al<sub>4</sub>, SiAl<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>Al y Si<sub>4</sub>. En los sistemas denominados **N**, **W15** y **W84**, el gel se va enriqueciendo en silicio con el tiempo. Mientras que en el sistema denominado **W50** se observa desde el principio que el porcentaje de unidades ricas en silicio es muy superior al de unidades ricas en aluminio.

El sulfato sódico tiene un efecto de promotor de la cristalización de zeolitas en dichos sistemas cementates. La presencia de sulfato sódico en el sistema que no contiene sílice soluble tiene un doble efecto: Por un lado aumenta el tiempo necesario para la precipitación de un porcentaje dado de gel (20%) y por otro lado disminuye el tiempo necesario para la precipitación de un porcentaje dado de zeolitas (1%). El efecto de los sulfatos es muy dependiente del contenido de sílice soluble y del grado de polimerización de la misma.



## **ABSTRACT**

The present paper describes sodium aluminosilicate gel (N-A-S-H gel) as the main reaction product in all the alkali-activated fly ash cementitious systems developed in the present study. Indeed, these materials owe their cementitious (adhesive) properties and consequently their mechanical strength to the gel.

The presence of soluble silica affected the kinetics of gel formation, but not its final composition. The variation observed in the mechanical strength of the materials studied over time indicates that prolonged thermal curing always had a beneficial effect on mechanical development.

Nanostructural studies showed that N-A-S-H gel has two characteristic IR bands: a wide band at around  $1000\text{ cm}^{-1}$ , attributed to asymmetric stretching in the T-O bonds (T = Si, Al), and a band at  $460\text{ cm}^{-1}$  attributed to the deformation vibrations associated with T-O-T bonds. The asymmetric stretching band, in turn, was found to comprise two types of Si-O bonds: bridge (Si-O(Si)) and terminal (Si-O<sup>-</sup>) bonds.

N-A-S-H gel is a tectosilicate whose tetrahedral silicates are surrounded by  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}$  and  $\text{Si}_4$ . In the systems labelled **N**, **W15** and **W84**, the silicon content in the gel rose with time, while in the **W50** system the percentage of silica-rich units was much higher than the percentage of alumina-rich units from the outset.

Sodium sulphate promoted zeolite crystallization in these cementitious systems. Its presence in systems containing no soluble silica had a dual effect: on the one hand it lengthened the time required for a given percentage (20%) of gel to precipitate and on the other it lessened the time needed for a given percentage (1%) of zeolites to precipitate. The effect of sulphates was observed to be highly dependent on soluble silica content and the degree of polymerization of this compound.



## **ABREVIATURAS**

Nomenclatura empleada en la química del cemento:

C = CaO	s = SO <sub>3</sub>
S = SiO <sub>2</sub>	M = MgO
A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N = Na <sub>2</sub> O
F = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K = K <sub>2</sub> O
H = H <sub>2</sub> O	P = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

C-S-H = Silicato cálcico hidratado

N-A-S-H = Silicoaluminato alcalino hidratado

OPC = Cemento Pórtland

Otras abreviaturas de las técnicas instrumentales utilizadas en el presente trabajo (dichas abreviaturas son inglesas aunque su significado se presenta en español):

BET = Método de Brunauer, Emmet y Teller

XRD = Difracción de Rayos X

FTIR = Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

SEM = Microscopía electrónica de barrido

BSEM = Microscopía electrónica de electrones retrodifundidos.

EDX = Espectroscopía de energías dispersivas de Rayos X

MAS NMR = Resonancia magnética nuclear en sólidos por spin de ángulo mágico.

Nomenclaturas empleadas en normativa:

UNE = Una norma europea

ASTM = Sociedad americana para los ensayos de materiales





## I. INTRODUCCIÓN.

<b>I.1. Generalidades en torno al Cemento Pórtland .....</b>	<b>1</b>
I.1.1. Hidratación del Cemento Pórtland	4
I.1.2. Estructura del gel C-S-H	6
I.1.3. Problemática técnica y medioambiental	8
<b>I.2. Cementos alcalinos .....</b>	<b>10</b>
I.2.1. Modelo conceptual de polimerización	13
I.2.2. Caracterización del gel N-A-S-H	18
I.2.3. Influencia de los parámetros de síntesis	23
I.2.3.1. Influencia de las materias primas	23
I.2.3.2. Condiciones de curado (tiempo y temperatura)	25
I.2.3.3. Influencia del activador alcalino	30
I.2.3.3.1. Influencia del catión	30
I.2.3.3.2. Influencia del anión	32
I.2.4. Papel relevante del aluminio	34
<b>I.3. Bibliografía .....</b>	<b>36</b>

## II. OBJETIVOS.

<b>II.1. Hipótesis de partida y objetivo general .....</b>	<b>45</b>
<b>II.2. Objetivos específicos.....</b>	<b>47</b>

## III. PRODECIMIENTO EXPERIMENTAL

<b>III.1. Caracterización de los materiales de partida .....</b>	<b>49</b>
III.1.1. Ceniza volante	49
III.1.1.1. Caracterización química	49
III.1.1.2. Caracterización física	50
III.1.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural	51
III.1.1.3.1. Difracción de Rayos X (XDR) aplicando el método Rietveld	51

III.1.1.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	52
III.1.1.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDX)	54
III.1.1.3.4. Resonancia magnética nuclear (NMR)	55
III.1.2. Disoluciones activadoras	58
III.1.2.1. Caracterización de las especies químicas en disolución	59
III.1.2.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	60
III.1.2.1.2. Resonancia magnética nuclear (NMR)	65
III.1.3. Promotores de la activación	67
III.1.3.1. Caracterización mineralógica y microestructural	67
III.1.3.1.1. Difracción de Rayos X (XDR)	67
III.1.3.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	68
<b>III.2. Metodología de trabajo .....</b>	<b>70</b>
III.2.1. Elaboración de probetas	70
III.2.2 Aplicación de técnicas instrumentales al estudio de materiales	71
III.2.2.1. Determinación de resistencias mecánicas	71
III.2.2.2. Granulometría de difracción por Rayos láser	71
III.2.2.3. Determinación de la superficie específica mediante el método BET	71
III.2.2.4. Difracción de Rayos X (XDR). Cuantificación de fases aplicando el método Rietveld	72
III.2.2.5. Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	73
III.2.2.6. Microscopía electrónica y espectroscopía de energías dispersivas de Rayos X (EDX)	73
III.2.2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	74
III.2.2.6.2. Microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM)	74
III.2.2.7. Resonancia magnética nuclear (NMR)	74
III.2.3. Ataques selectivos	75
III.2.3.1. Determinación del contenido de fase vítrea de la ceniza	75
III.2.3.2. Determinación del porcentaje de productos de reacción por ataque con HCl	76
<b>III.3. Bibliografía .....</b>	<b>78</b>

## IV. ACTIVACIÓN ALCALINA.

<b>IV.1. Caracterización mecánica de las matrices generadas en el proceso de activación de la ceniza .....</b>	<b>83</b>
<b>IV.2. Caracterización microestructural de los productos de reacción .....</b>	<b>85</b>
IV.2.1. Caracterización mineralógica por difracción de Rayos X (XDR). Cuantificación de fases aplicando el método Rietveld	85
IV.2.1.1. Disolución selectiva de fases. Grado de reacción	91
IV.2.2. Microscopía electrónica	97
IV.2.2.1. Estudio microestructural a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM)	97
IV.2.2.1.1. Efecto de la sílice soluble	98
IV.2.2.1.2. Efecto del tiempo de reacción	99
IV.2.2.2. Estudio composicional del gel prezeolítico a través de la microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM)	105
<b>IV.3. Caracterización nanoestructural de los productos de reacción.....</b>	<b>108</b>
IV.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	108
IV.3.1.1. Ataque selectivo de las cenizas activadas	116
IV.3.2. Resonancia magnética nuclear (NMR)	123
IV.3.2.1. Estudio del $^{29}\text{Si}$	124
IV.3.2.2. Estudio del $^{27}\text{Al}$	133
IV.3.2.3. Estudio del $^{23}\text{Na}$	140
<b>IV.4. Propuesta de modelos estructurales .....</b>	<b>147</b>
<b>IV.5. Conclusiones .....</b>	<b>152</b>
<b>IV.6. Bibliografía .....</b>	<b>157</b>
<b>IV.7. Anexo.....</b>	<b>166</b>

## V. ACTIVACIÓN ALCALINA EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE LA CRISTALIZACIÓN.

<b>V.1. Influencia de los sulfatos en los sistemas activados con la disolución N.....</b>	<b>171</b>
V.1.1. Resistencias mecánicas y grado de reacción	175
V.1.2. Análisis mineralógico de las fases del sistema N	176
V.1.3. Análisis nanoestructural	182
V.1.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	182
V.1.3.2. Resonancia magnética nuclear	188

<b>V.2. Influencia del promotor en base sulfatos sobre los sistemas que contienen sílice soluble.....</b>	<b>195</b>
V.2.1. Resistencias mecánicas y grado de reacción	195
V.2.2. Análisis mineralógico de fases	197
V.2.3. Análisis nanoestructural	206
V.2.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	206
V.2.3.2. Resonancia magnética nuclear	210
<b>V.3. Conclusiones.....</b>	<b>216</b>
<b>V.4. Bibliografía.....</b>	<b>220</b>
<b>V.5. Anexo .....</b>	<b>224</b>

## **VI. FUTURO DESARROLLO TECNOLÓGICO.**

<b>VI.1. Introducción .....</b>	<b>227</b>
<b>VI.2. Hormigones de ceniza volante activados alcalinamente.....</b>	<b>230</b>
<b>VI.3. Aplicación tecnológica de hormigones de ceniza volante activados alcalinamente .....</b>	<b>232</b>
VI.3.1. Importancia del durmiente monobloque	232
VI.3.1.1. Durmientes con armadura adherente fabricados en línea larga	233
VI.3.1.2. Distribución uniforme de los tendones. Tensiones de introducción del pretensado	235
VI.3.1.3. Materiales	239
VI.3.2. Durmientes elaborados con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente sin OPC	240
VI.3.2.1. Ensayo 1	240
VI.3.2.2. Ensayo 2	242
VI.3.2.3. Ensayo 3	244
<b>VI.4. Conclusiones .....</b>	<b>247</b>
<b>VI.5. Líneas de investigación futura .....</b>	<b>249</b>
<b>VI.6. Bibliografía .....</b>	<b>251</b>

## **VII. ARTICULOS.**

## **I. INTRODUCCIÓN**



### **I.1. GENERALIDADES EN TORNO AL CEMENTO PÓRTLAND**

En el mundo de la construcción se denomina conglomerante a todo tipo de producto o mezcla de productos que presentan propiedades adhesivas. Esta definición abarca un gran número de sustancias a veces muy diferentes entre sí [1].

Los griegos fueron los primeros en utilizar cementos basados en cal. Su tecnología fue adoptada y mejorada posteriormente por los romanos, quienes fabricaron morteros de cal apagada y arena. Estos últimos se percataron de que ciertos depósitos volcánicos, cuando eran finamente molidos y mezclados con arena y cal, originaban un producto, que no solamente poseía mayores resistencias mecánicas, sino que además, era capaz de resistir la acción tanto del agua dulce como la del agua salada. Este cemento era hidráulico puesto que fraguaba, tanto al aire como bajo agua. A los depósitos volcánicos se les denominó puzolanas. La puzolana es un material silíceo que no es un cemento intrínsecamente, pero que combinado con cal origina un producto con buenas propiedades conglomerantes.

Joseph Aspdin, en 1824, patentó un material pulverulento que amasado con agua y con arena endurecía formando un conglomerado de aspecto parecido a las calizas de la isla de Pórtland, por ello lo denominó cemento Pórtland. En este caso, la temperatura empleada era inferior a la necesaria para producir la clinkerización. Puede decirse que el prototipo del cemento moderno fue producido a escala industrial por Isaac Johnson quien en 1845 logró conseguir temperaturas suficientemente altas para clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza empleadas como materia prima.

Actualmente, el hormigón con base cemento Pórtland, es el material de construcción por excelencia. Sus propiedades mecánico-resistentes, su buena relación calidad/precio, sus prestaciones, en general, han contribuido a ello.

El cemento Pórtland en definitiva es un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación que se describirán más adelante y que, una vez endurecido, conserva su resistencia mecánica y estabilidad incluso bajo agua [2].

El cemento Pórtland se fabrica por calcinación de una mezcla de caliza y arcilla, u otros materiales de composición global similar, a temperaturas comprendidas entre 1300-1500°C, lo cual provoca la fusión parcial del material [1].

El producto que sale del horno se denomina clinker. Este se muele y se mezcla con un pequeño porcentaje de yeso para generar el cemento. El yeso se añade al clinker para controlar las reacciones iniciales de hidratación y prevenir el fraguado relámpago. El clinker contiene cuatro fases principales: Silicato Tricálcico ( $C_3S$ ), Silicato Dicálcico ( $C_2S$ ), Aluminato Tricálcico ( $C_3A$ ) y solución sólida de Ferrito-Aluminatos Cálcicos (con composición comprendida aproximadamente entre  $C_2F$  y  $C_2A$  y que se acerca con frecuencia a  $C_4AF$ ).

En el proceso de precalcinación previo a la clinkerización se produce la deshidroxilación de las arcillas y la descarbonatación de las calizas (entre 500 y 1000°C). Al aumentar la temperatura entre 1200 y 1300°C, la cal reacciona con la sílice generando  $C_2S$ . Este compuesto tiene ya carácter hidráulico y confiere al cemento resistencias mecánicas a largo plazo dado que su hidratación es un proceso lento.

También a 1200°C aproximadamente, la cal se combina con la alúmina y el óxido férrico, para formar el  $C_3A$  y el  $C_4AF$ . Ambos compuestos, a partir del punto eutéctico de 1338°C funden junto a una fracción de  $C_2S$  y  $CaO$  para dar lugar a una masa de consistencia líquida, denominada “fase intersticial” del clinker. Su misión principal es la de conformar un vehículo en cuyo seno se produzca la formación de silicato tricálcico a temperaturas tecnológicamente factibles. Es decir, entre 1400-1450°C, una parte del  $C_2S$  previamente formado reacciona con la cal restante para producir una disolución sólida de  $C_3S$ . Las más importantes características resistentes y durables del cemento Pórtland hidratado provienen de la hidratación del  $C_3S$ .



Una idea general de la composición química y mineralógica del clinker del cemento Pórtland se muestra en la Tabla I.1.1..

**Tabla I.1.1.** *Composición química y mineralógica media del clinker del cemento Pórtland.*

Composición química		Composición mineralógica	
Óxido	Contenido (%)	Fases	Porcentaje
<b>CaO</b>	66-67	<b>Alita (<math>C_3S</math>)</b>	50-60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	17-25	<b>Belita (<math>C_2S</math>)</b>	20-25
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3-8	<b>C<sub>3</sub>A</b>	5-10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.5-6.0	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	3-10
<b>MgO</b>	0.5-4		
<b>Álcalis (como Na<sub>2</sub>O)</b>	0.3-1.2		
<b>SO<sub>3</sub></b>	2.0-3.5		

Con respecto al elevado consumo energético, hay que destacar que durante la fabricación del cemento Pórtland, en la etapa de clinkerización, es necesario alcanzar temperaturas muy altas para la formación de cada una de sus fases.

El balance térmico global viene determinado por [3]:

1. Calor de formación ---437 Kcal. /Kg.
2. Pérdidas por radiación ---215 Kcal. /Kg.
3. Calor de secado del crudo ---109 Kcal. /Kg.
4. Pérdidas por gases calientes ---91 Kcal. /Kg.
5. Pérdidas por salida del clinker caliente ---11 Kcal. /Kg.
6. Pérdidas por evaporación del agua ---11 Kcal. /Kg.

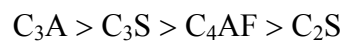
Esto suma un total de 874 Kcal. /Kg.

Es evidente que los procesos de formación y las pérdidas por radiación son las etapas que más energía demandan.

### I.1.1. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND

La hidratación del cemento Pórtland lleva asociada una secuencia de reacciones químicas entre las fases del clinker, el sulfato cálcico y el agua, que conducen primero al fraguado y posteriormente al endurecimiento del material [4].

Desde un punto de vista químico, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación en donde la disolución de fases anhidras conduce a la formación de compuestos de menores solubilidades que las de los minerales anhidros del clinker, produciéndose la precipitación de hidratos coloidales y cristalinos. La velocidad con la cual las distintas fases del cemento Pórtland reaccionan con el agua es diferente:



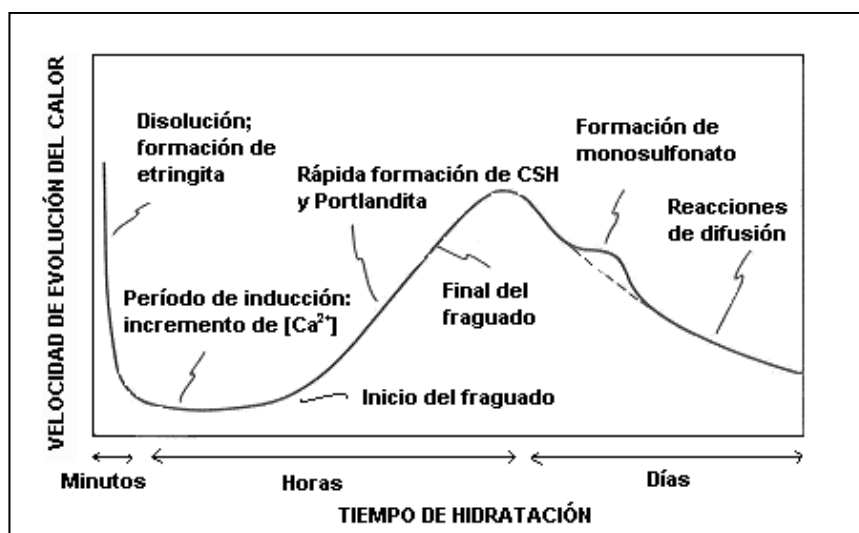
Al contactar el cemento con el agua, tiene lugar un intercambio de especies iónicas entre la fase sólida y la líquida, produciéndose un rápido incremento de la concentración de aluminatos, sulfatos y álcalis en la fase líquida. Durante esta fase de la hidratación (periodo de pre-inducción) se desprende una gran cantidad de calor y se forman cristales de etringita ( $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). Los iones  $Ca^{2+}$  y  $Si^{4+}$  procedentes del  $C_3S$  pasan a la disolución, la concentración de sílice alcanza un máximo para después disminuir rápidamente, mientras que la de calcio sigue aumentando.

En la etapa de inducción, la disolución continua, la concentración de calcio y de  $OH^-$  aumenta, aunque no de forma lineal. En esta etapa, la velocidad de evolución del calor disminuye y la concentración de los iones  $Ca^{2+}$  de la fase líquida alcanza la sobresaturación, iniciándose así la nucleación del gel C-S-H y el crecimiento de los cristales de  $Ca(OH)_2$ .



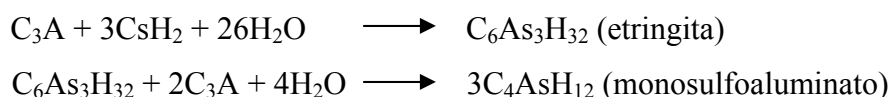
Durante este periodo, se forma una capa de gel C-S-H y de etringita alrededor de las partículas de clinker que origina la disminución de iones  $\text{Ca}^{2+}$  en la fase líquida. Como consecuencia de la baja concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , se incrementa la velocidad de disolución del  $\text{C}_3\text{S}$  y el calor desprendido. En esta etapa de aceleración, se produce la continua precipitación de productos de reacción, gel C-S-H y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

La etapa final del proceso de hidratación (periodo de deceleración) se caracteriza por un bajo intercambio de calor y una ralentización de las velocidades de reacción. Esta deceleración se debe a que las reacciones químicas pasan a estar controladas por procesos de difusión y por la precipitación de los productos de reacción [2,4,5]. La velocidad de la evolución del calor durante la hidratación del cemento Pórtland se presenta en la Figura I.1.1.1..



**Figura I.1.1.1.** Velocidad de la evolución del calor durante la hidratación del cemento Pórtland [4].

En lo que respecta al  $\text{C}_3\text{A}$ , la mayor parte reacciona con los sulfatos para formar etringita. Si la concentración de sulfatos no es suficiente, la etringita se descompone para formar monosulfoaluminato cálcico hidratado ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).



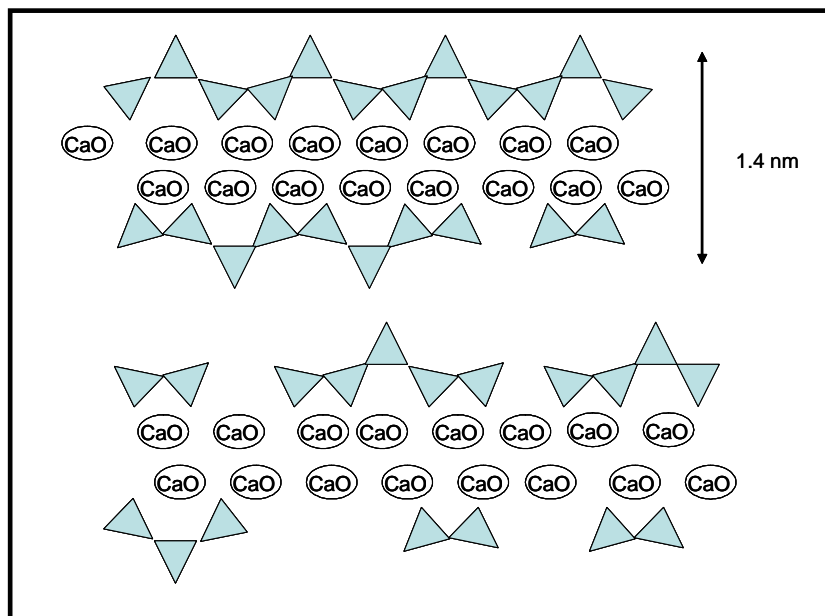
### I.1.2. ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H

El principal producto de reacción en la hidratación del cemento Pórtland es un gel, el silicato cálcico hidratado, que se forma rápidamente por la hidratación de la alita y más lentamente por la hidratación de la belita. El silicato cálcico hidratado (gel C-S-H), es el que confiere al cemento sus propiedades resistentes y durables. Se trata de un compuesto amorfo con una relación Ca/Si que varía en función del tiempo de hidratación y que por ello se representa con la formula genérica:  $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . En cualquier caso valores medios de Ca/Si  $\approx 1,7$  suelen ser habituales en los geles C-S-H procedentes de la hidratación de cementos Pórtland comerciales.

Estructuralmente hablando, este producto está formado por tetraedros de sílice enlazados entre sí que forman cadenas lineales de 2, 5, 8...(3n-1) eslabones. La longitud de la cadena aumenta con el tiempo de hidratación. Existen dos modelos estructurales relevantes que describen la disposición atómica de este compuesto: Modelo de Taylor [6] y Modelo de Richardson y Groves [7]. Ambos modelos consideran que el gel C-S-H tiene una estructura en capas desordenadas, pero el modelo de Richardson y Groves no indica la ubicación de los iones; se considera una “disolución sólida” de silicato cálcico y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  junto a moléculas de agua.

En la Figura I.1.2.1. se presenta el modelo estructural propuesto por Taylor para el gel C-S-H. En dicho modelo se observa que muchas de las capas desordenadas son similares a las capas estructuralmente imperfectas de la jennita y otras, similares a las capas de la tobermorita de 1,4 nm; se supone que las capas se modifican por la falta de muchos de sus tetraedros  $\text{SiO}_4$ .

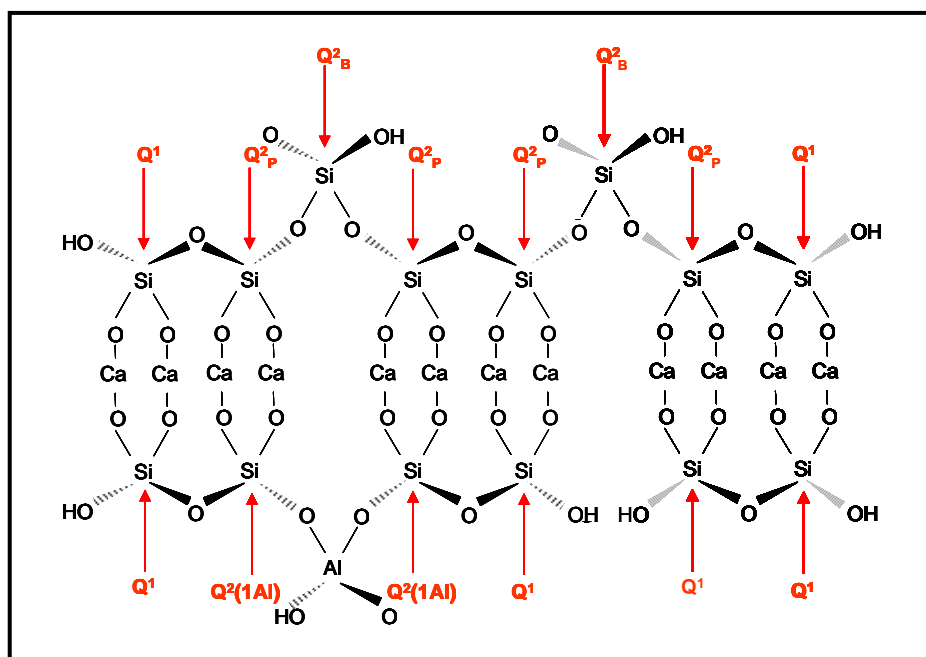
En dicha estructura, las cadenas de silicatos son “dreierketten”, es decir, se repiten a intervalos de tres tetraedros. En la capa de la tobermorita de 1,4 nm, en cada intervalo dos de los tetraedros comparten dos átomos de oxígeno con la lámina central del Ca-O mientras que el tercer tetraedro no está unido a la lámina central. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por espectroscopia de NMR [8] en esta estructura formada por cadenas largas predominan las unidades  $\text{Q}^2$  (intermedios de cadena).



**Figura I.1.2.1.** Modelo estructural propuesto para el gel C-S-H [8-10]. Los espacios interlaminares están ocupados por cationes  $\text{Ca}^{2+}$  adicionales, grupos  $\text{OH}$  y moléculas de agua, los cuales no son representados en el modelo estructural.

La capa de jennita está formada por tetraedros distorsionados y cadenas cortas que pueden inclinarse, rotar o desplazarse. Muchos tetraedros puentes han desaparecido, dando lugar a dímeros, por lo tanto en esta estructura predominan las unidades  $\text{Q}^1$ .

Por otro lado, Richardson et al. [11] propusieron un modelo de gel C-S-H similar al de Taylor asumiendo que el aluminio podría sustituir al silicio en los tetraedros puentes, ya que por NMR del  $^{29}\text{Si}$  observaron una señal a  $-82 \text{ ppm}$ , asignada a unidades  $\text{Q}^2(1\text{Al})$ . El balance de cargas era posible por la incorporación de cationes alcalinos o de iones  $\text{Ca}^{2+}$  entre las capas. Este modelo fue representado por Andersen et al. [12], donde se observa que la cadena de  $\text{SiO}_4$  tetraédricos de la parte superior de la Figura I.1.2.2. es una unidad octamérica donde dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  puente ( $\text{Q}^2_{\text{B}}$ ) unen a tres dímeros, dando lugar a dos grupos  $\text{SiO}_4$  final de cadena ( $\text{Q}^1$ ) y cuatro grupos  $\text{SiO}_4$  ( $\text{Q}^2_{\text{P}}$ ). La parte inferior de la Figura I.1.2.2. ilustra la incorporación de aluminio en un sitio puente ( $\text{Q}^2(1\text{Al})$ ). Además, se muestra un defecto en la estructura de la tobermorita donde un tetraedro puente desaparece, el cual da lugar a dos sitios  $\text{Q}^1$  vecinos.



**Figura I.1.2.2.** Representación esquemática del modelo propuesto por Andersen et al. donde un aluminio sustituye a un silicio [12].

### I.1.3. PROBLEMÁTICA TÉCNICA Y MEDIOAMBIENTAL

En el aspecto de las emisiones de CO<sub>2</sub> hay que señalar que el cemento Pórtland resulta de la calcinación de una mezcla apropiada de calizas y arcillas fundamentalmente. Durante el proceso de calcinación de dichas calizas, se produce un desprendimiento de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera. La producción de 1 tonelada de cemento genera, alrededor de 0,55 toneladas de CO<sub>2</sub> por efecto de la descarbonatación de la caliza, además, de unas 0,40 toneladas del mismo gas por el consumo de combustibles. Por lo tanto, la fabricación de una tonelada de cemento supone la emisión a la atmósfera de aproximadamente una tonelada de CO<sub>2</sub> [13].

El Protocolo de Kioto, acordado en diciembre de 1997, estableció una reducción de un 5,2 % de las emisiones de gases de efecto invernadero globales sobre los niveles de 1990 para el periodo 2008-2012; estos cinco años son conocidos como el primer periodo de compromiso. España, firmante de dicho acuerdo, ha incrementado sus emisiones de forma notable en los últimos años.

Finalmente y en lo que respecta a los problemas técnicos que presenta el hormigón de cemento Pórtland hay que destacar los relacionados con la durabilidad: corrosión de armaduras, heladicidad, ataques por sulfatos, carbonatación, etc. [14-21].

Por lo tanto, como consecuencia de la necesidad de contribuir a reducir la emisión de gases a la atmósfera y a solventar los problemas de durabilidad del cemento Pórtland, se plantea el desarrollo de materiales cementantes alternativos a éste, cuya fabricación no suponga un consumo energético tan alto; no emita gases contaminantes y no presente problemas técnicos de durabilidad.

### **I. 2. CEMENTOS ALCALINOS**

La reacción de un aluminosilicato sólido con una disolución de hidróxido alcalino (que puede incluir algún silicato alcalino disuelto), produce un material mecánicamente resistente, generalmente llamado por numerosos autores “geopolímero” [22]; pero que otros lo conocen con el nombre de “aluminosilicatos vítreos sintetizados a bajas temperaturas” [23], “cementos activados alcalinamente” [24], “geocementos” [25], “hidrocerámicas” [26], “polímero inorgánico” [27], etc.

A pesar de la variedad de denominaciones, todas ellas describen materiales sintetizados a partir de un proceso químico similar, que puede interpretarse en términos de un sistema complejo de reacciones de disolución y precipitación en un sustrato acuoso de elevada alcalinidad.

Los polímeros inorgánicos alcalinos se obtienen en definitiva mediante un proceso químico denominado *activación alcalina*, que permite la transformación de un determinado material (finamente pulverizado) de configuración parcial o totalmente amorfa o vítrea, en compactos esqueletos cementantes.

Son conglomerantes básicamente formados a partir de dos componentes: un material pulverulento de naturaleza aluminosilícica y un activador alcalino. Los procesos de reacción que se llevan a cabo durante la activación alcalina, han de considerarse como un conjunto de transformaciones complejas del sólido de partida que en su estadio final conducen a una estructura condensada con propiedades cementantes.

Las aplicaciones de estos materiales son comparables a las de los cementos Pórtland, con la ventaja añadida de que en su producción hay una significativa reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero [28]. Los polímeros inorgánicos además poseen una gran variedad de propiedades y características: buenas resistencias mecánicas, escasa retracción, fraguado rápido o lento (controlable),



resistencia a los medios ácidos y al fuego, baja conductividad térmica, etc.[29-31]; pero dichas propiedades dependen en gran medida de las materias primas seleccionadas y de las condiciones de procesado. Para poner de manifiesto como la naturaleza de las materias primas afecta al progreso y al desarrollo de las reacciones químicas, se hace a continuación una discusión simultánea en torno a las diferencias que caracterizan a los materiales basados en metacaolín y a los basados en cenizas volantes.

Previamente parece oportuno hablar de los dos grandes grupos de cementos alcalinos que hoy día son objeto de estudio y que básicamente se diferencian entre sí en la situación de partida: composición y alcalinidad.

### ➤ **Primer grupo**

Materiales ricos en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos materiales están representados principalmente por las escorias vítreas de alto horno. Las escorias de alto horno han sido y son actualmente incorporadas al cemento con el objeto de ahorrar energía en su fabricación y contribuir a la conservación del medio ambiente y mejorar algunas propiedades con respecto a los cementos Pórtland [32].

La activación de escorias de alto horno tiene lugar en condiciones de alcalinidad relativamente suaves y es un proceso complejo, en el que se produce la destrucción inicial de la estructura vítrea de la escoria, seguido de un proceso de polimerización-cristalización de los productos de hidratación formados, siendo el producto de reacción principal un gel C-S-H (silicato cálcico hidratado), similar al obtenido en la hidratación del cemento Pórtland, pero que incorpora en su estructura un importante porcentaje de aluminio [33].

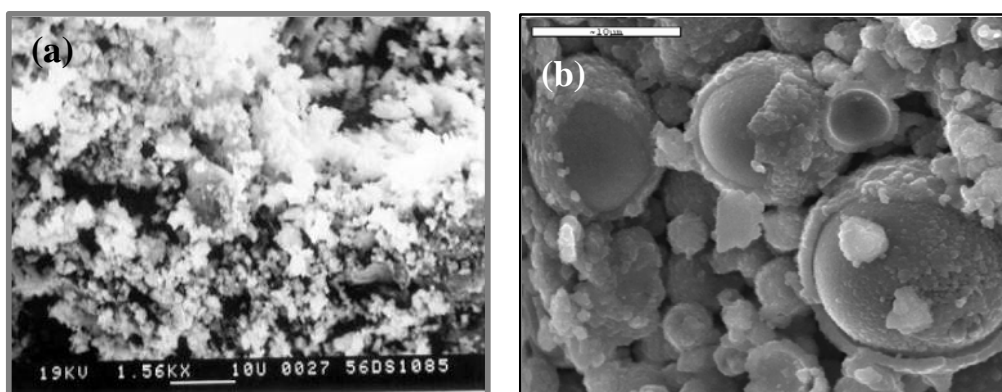
### ➤ **Segundo grupo**

Materiales ricos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (con relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  comprendido entre 1 y 2) y bajos contenidos en  $\text{CaO}$ . Estas materiales son del tipo: metacaolín, cenizas volantes silicoaluminosas (tipo F según la clasificación de la ASTM)... Como consecuencia del proceso de activación de estos materiales se obtienen productos de reacción dentro del sistema:  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , donde Me es un metal alcalino.

Tanto en la activación del metacaolín como de las cenizas volantes en medios fuertemente alcalinos se obtiene como principal producto de reacción un aluminosilicato alcalino, gel de tipo N-A-S-H, que presenta una estructura tridimensional que hace que pueda ser considerado como un precursor zeolítico [34,35].

Es en este segundo grupo de “cementos alcalinos” en el que se centran los objetivos de la presente memoria de tesis doctoral.

Aunque muchas de las características macroscópicas de los polímeros inorgánicos preparados a partir de diferentes fuentes de aluminosilicato parecen similares, su microestructura y sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas dependen de la materia prima utilizada. En la Figura I.2.1. se presentan unas micrografías típicas de las microestructuras de polímeros inorgánicos alcalinos sintetizados a partir de metacaolín y de cenizas volantes. En dicha figura se observan grandes diferencias en la microestructura de ambos polímeros: La microestructura del metacaolín muestra un material homogéneo y poco poroso, donde resulta difícil distinguir el metacaolín original del polímero inorgánico [36-38]. Sin embargo, cuando se emplea ceniza volante como principal material de trabajo es fácil diferenciar entre las partículas originales de ceniza (esferas huecas o compactas de diferentes tamaños) y el principal producto de reacción, el gel N-A-S-H (masa sólida densa y compacta, heterogéneamente distribuida en contacto con las partículas de ceniza que no han reaccionado) [39].



**Figura I.2.1.** (a) Metacaolín activado con NaOH 8M; (b) Ceniza volante activada con NaOH 8M [39].

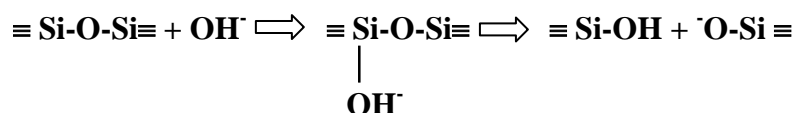
Hay que destacar también que los geles N-A-S-H formados en la activación alcalina de cenizas volantes son generalmente duraderos y resistentes. Estas características, a menudo han conducido a muchos autores a la creencia de que la fase cementante y los mecanismos de reacción de sistemas de cenizas volantes son inherentemente distintos a los de los materiales basados en metacaolín. Sin embargo, se ha observado que en ambos sistemas, está siempre presente el mismo gel cementante. Teniendo en cuenta estas premisas a continuación se describen los fundamentos en los que se basan los mecanismos de reacción de la activación alcalina de materiales aluminosilícicos.

### I.2.1. MODELO CONCEPTUAL DE POLIMERIZACIÓN

En la década de los 50, Glukhovsky [40], propuso un modelo general para describir los mecanismos que regulan la activación alcalina de materiales aluminosilícicos. Dicho modelo consta de tres etapas fundamentales:

#### ➤ Primera etapa: “Destrucción-Coagulación”

Este primer proceso de disgregación se basa en la ruptura de los enlaces Me-O, Si-O-Si, Al-O-Al y Al-O-Si del material de partida. Esta rotura de los enlaces covalentes Si-O-Si y Al-O-Al, requiere de unas condiciones de reactividad, que sólo se consiguen variando la fuerza iónica del medio al añadir iones con propiedades electrodonantes (tales como los metales alcalinos) provocando el incremento del pH del medio. Los iones OH<sup>-</sup> son los que originan la ruptura de los enlaces Si-O-Si en medio alcalino, esta ruptura ocurriría de la siguiente manera:



El resultado es una redistribución de la densidad electrónica sobre el átomo de silicio que hace más fácil la ruptura del enlace Si-O-Si. El grado de hidroxilación del silicio puede aumentar por encima de 2 ó 3 unidades, formando complejos intermedios inestables que se descomponen dando lugar al ácido silícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$  y el anión  $\equiv\text{Si-O}^-$ . La presencia de cationes de metales alcalinos neutraliza la carga de estos aniones. La aparición de enlaces  $-\text{Si-O}^-\text{Na}^+$  no permite que se produzca la reacción inversa de formación de los enlaces siloxanos. Estos silicatos alcalinos pueden sufrir reacciones de intercambio iónico con iones divalentes formándose complejos del tipo Si-O-Ca-OH.

Los grupos hidroxilos afectan de la misma manera al enlace Al-O-Si de manera que los aluminatos en disolución alcalina se encuentren formando complejos del tipo  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ , dependiendo del pH del medio.

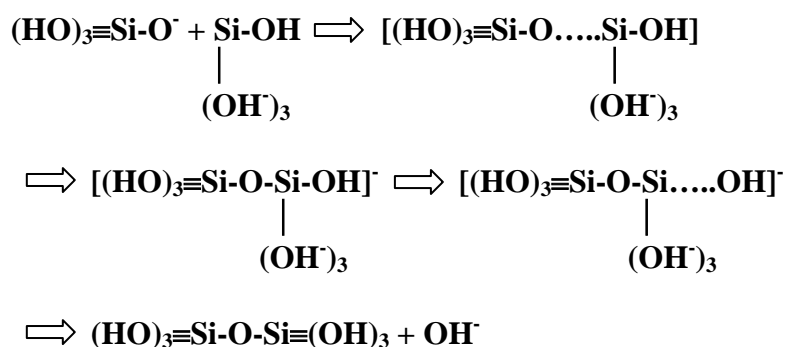
Los complejos  $-\text{Si-O}^-\text{Na}^+$  y otros, estables en medio alcalinos, crean unas condiciones apropiadas para el transporte de las unidades estructurales reaccionantes y para el desarrollo de la estructura coagulada.

Por tanto, el catión actúa como catalizador de las reacciones manteniendo la fuerza iónica necesaria para la destrucción de los enlaces covalentes y participar así en el proceso de convertir los enlaces destruidos en una fase coloidal.

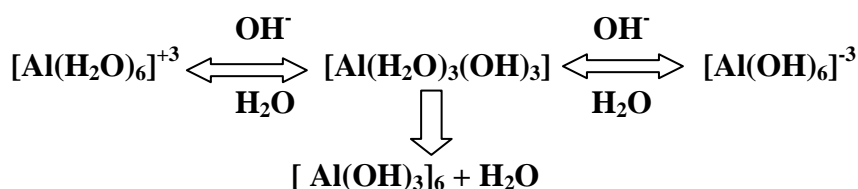
### ➤ **Segunda etapa: “Coagulación-Condensación”**

En esta segunda etapa la acumulación de los productos disgregados da lugar a un mayor contacto entre los mismos, formándose una estructura de coagulación en la que ocurren los procesos de policondensación.

La facilidad del ácido silícico para condensar se incrementa a altos valores de pH donde se encuentra levemente disociado, o en estado molecular. Por tanto, a  $\text{pH} > 7$ , la disgregación del enlace Si-O-Si da lugar a complejos hidroxilados  $\text{Si}(\text{OH})_4$  como componentes más estables, los cuales condensan formando un nuevo enlace Si-O-Si, y dando lugar al dímero:



El ión  $\text{OH}^-$  actúa como catalizador de la reacción. Los grupos polihidroxilanos se forman por la polimerización del ácido ortosilícico pudiendo crecer en todas las direcciones y dando lugar a la formación de partículas coloidales. La formación del hidroaluminogel depende del pH del medio, como se puede observar en la reacción siguiente:



Todos los procesos, composición y estabilidad de los productos formados en esta etapa están afectados esencialmente por la cantidad de álcalis en el medio.

A partir de cierto momento, el desarrollo de resistencias mecánicas del material está acompañado por un descenso en el pH de la fase líquida. Esto es posible debido a la absorción e interacción del álcali con los hidrosilicatos y los hidroaluminosilicatos que se han formado, seguido de la aparición de hidrosilicatos de tipo zeolítico.

Si en la primera etapa el metal alcalino actuaba como un catalizador del proceso de destrucción, en las siguientes es un componente formador de la estructura.

### ➤ Tercera etapa: “Condensación-Cristalización”

La presencia de partículas de la fase sólida inicial, al igual que la aparición de micropartículas resultantes de la estructura condensada da origen a la precipitación de productos, cuya composición esta determinada por la composición mineralógica y

química de la fase inicial, la naturaleza del componente alcalino y las condiciones de endurecimiento [25,41].

Más recientemente, distintos autores han desarrollado y extendido las teorías de Glukhovsky y aplicado los conocimientos acumulados sobre síntesis de zeolitas para explicar con más precisión el proceso de formación de los polímeros inorgánicos alcalinos.

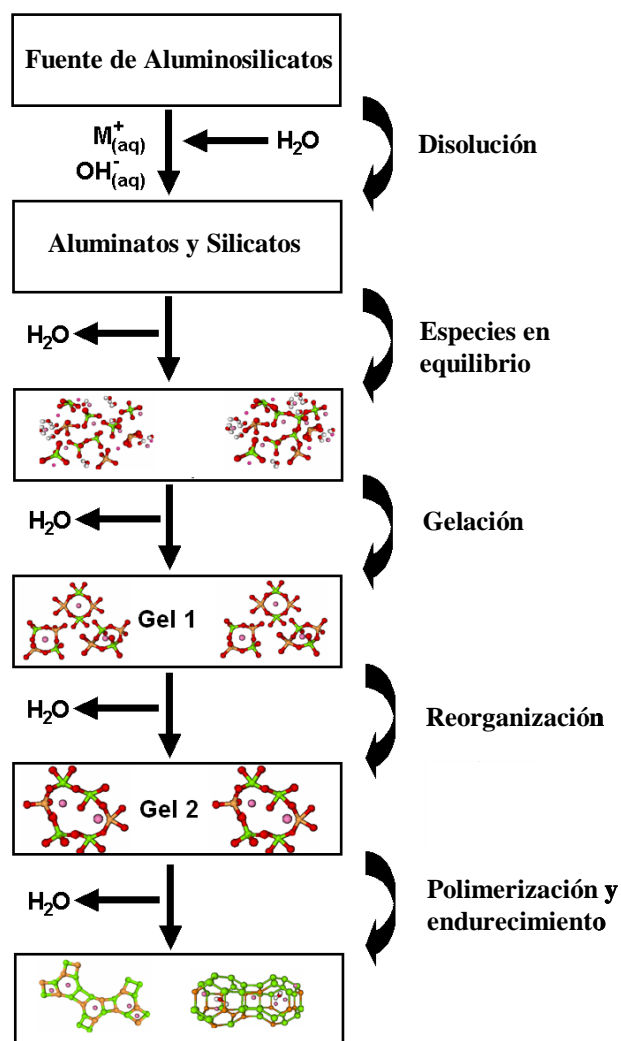
Así, A. Fernández-Jiménez y A. Palomo [42,43] han presentado una versión de los mecanismos de reacción que controlan el proceso de activación alcalina de los aluminosilicatos, tal y como se muestra en la Figura I.2.1.1., en la que se detallan algunos aspectos nanoestructurales de los productos de reacción. Esta versión tiene en cuenta las dos etapas controladoras de la síntesis de zeolitas en materiales silicoaluminosos activados con disoluciones alcalinas: A) una primera etapa de nucleación, en la cual los aluminosilicatos se disuelven en el medio alcalino, favoreciendo la formación de precursores zeolíticos. Esta etapa es altamente dependiente de parámetros cinéticos y termodinámicos y abarca los dos primeros pasos propuestos por Glukhovsky; y B) una segunda etapa en la cual varios núcleos alcanzan un tamaño crítico y los cristales comienzan a desarrollarse.

En la Figura I.2.1.1. se muestran las distintas etapas en la transformación de una fuente de aluminosilicatos en un polímero inorgánico alcalino. Aunque los procesos se presentan linealmente, estas etapas están acopladas y ocurren simultáneamente, es decir es un proceso heterogéneo.

Inicialmente, el contacto de las partículas sólidas y la disolución alcalina causa la disolución del componente vítreo de las partículas sólidas (este mecanismo es el que controla la disolución de partículas sólidas durante los primeros momentos), dando lugar a la liberación de aluminatos y silicatos (probablemente en forma monomérica).

Estos monómeros reaccionan entre sí para formar dímeros, los cuales a su vez reaccionan con otros monómeros para dar lugar a trímeros, tetrámeros, etc. Cuando se alcanza un grado de saturación precipita un gel de aluminosilicato. Este gel es inicialmente rico en aluminio (producto intermedio de reacción). La formación de este

producto (Gel 1) podría ser explicado por el mayor contenido de iones  $\text{Al}^{3+}$  en el medio alcalino en las primeras etapas del proceso (entre los primeros minutos de reacción y las primeras 4-5 horas), ya que el aluminio reactivo se disuelve más rápidamente que el silicio debido a que los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O y por lo tanto son más fáciles de romper [35]. A medida que la reacción progresa, más grupos Si-O de la fuente de partículas sólidas inicial se disuelven, aumentando la concentración de silicio en el medio, el precursor zeolítico (el gel N-A-S-H) se va enriqueciendo gradualmente en silicio (Gel 2).



*Figura I.2.1.1. Modelo conceptual de polimerización [42,43].*

Estos procesos de reorganización estructural determinan la composición final del polímero así como la microestructura y la distribución de los poros en el material,

factores críticos en el desarrollo de muchas de las propiedades físicas del material resultante [36,37].

Se piensa que este gel N-A-S-H es básicamente un producto formado por numerosos nanocristales de naturaleza zeolítica. De hecho en muchos sistemas de polímeros inorgánicos se observan pequeñas cantidades de zeolitas perfectamente cristalizadas como la Chabacita-Na, la Analcima, la Linde A..., confirmando esta hipótesis. No obstante para que se produzca la formación de zeolitas se necesita un cierto tiempo de cristalización y una mínima cantidad de líquido (sistemas en suspensión) [44].

Finalmente, el agua juega el papel de medio de reacción, pero reside dentro de los poros del gel. El tiempo para que una disolución supersaturada de aluminosilicatos forme un gel continuo, varía considerablemente con las condiciones de procesabilidad de las materias primas, la composición de la disolución y las condiciones de síntesis [45,46].

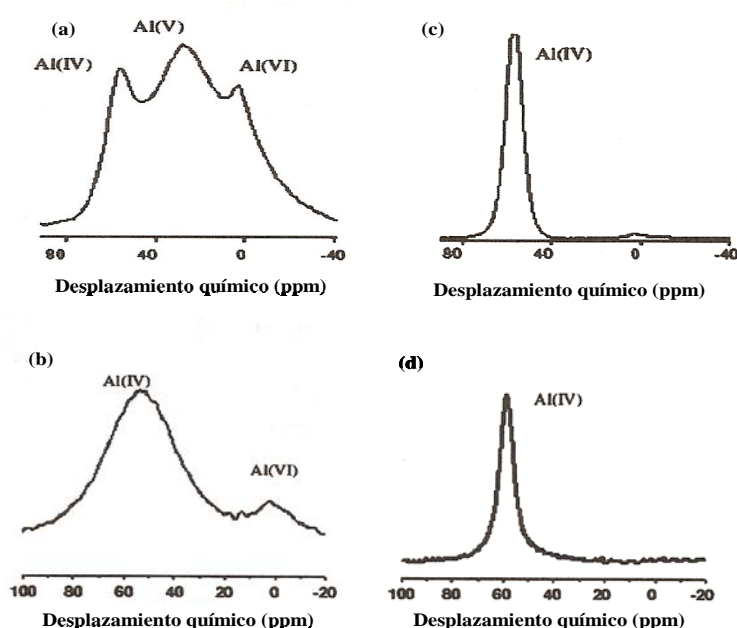
### **I.2.2. CARACTERIZACIÓN DEL GEL N-A-S-H**

El principal producto de reacción de la activación alcalina de metacaolín y/o de cenizas volantes es un aluminosilicato alcalino amorfo tipo gel (gel N-A-S-H), que contiene silicios y aluminios tetraédricos distribuidos al azar a lo largo de las cadenas poliméricas que están entrecruzadas proporcionando unas cavidades adecuadas para acomodar a los cationes alcalinos y así compensar el déficit de carga que se genera al producirse la sustitución de Si (IV) por Al(III) [42]. Además algunos grupos hidroxilo terminales están presentes en la superficie del gel, aunque es insignificante su presencia en el contexto de la estructura del material.

Davidovits fue el primero en la década de los 80 en investigar la estructura de los polímeros inorgánicos basados en metacaolín usando la resonancia magnética nuclear [47]. Estos productos contienen predominantemente Al (IV) ( $\approx 60$  ppm) con



algunas trazas de Al(VI) ( $\approx 0$  ppm) [22]. Un espectro típico del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de los productos de reacción basados en metacaolín se puede ver en la Figura I.2.2.1.C..



**Figura I.2.2.1.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (a) metacaolín típico, (b) ceniza volante, (c) polímero-Na basado en un metacaolín con relación Si/Al de 2,15 y (d) polímero-Na proveniente de la activación de ceniza volante con NaOH 8M (20h, 85°C) [48,49].

El metacaolín es conocido por contener aproximadamente igual cantidad de Al (IV), Al (V) ( $\approx 30$  ppm) y Al (VI) [50]. Un espectro típico de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de metacaolín también se presenta en la Figura I.2.2.1.A.. Se observa en dichos espectros que durante el transcurso de la activación alcalina, el Al (V) y el Al (VI) se transforman en tetraédricos con un catión alcalino asociado para mantener la electroneutralidad [22]. Por lo tanto, cualquier Al (VI) remanente observado en el espectro de polímeros inorgánicos (Figuras I.2.2.1.C. y I.2.2.1.D.), se debe a la presencia en las materias primas y no a la formación de Al (VI) como parte de los productos de reacción. De hecho, la aparición de Al (VI) en los espectros de las especies reaccionantes, ha sido utilizada como una medida cualitativa de la cantidad de metacaolín no reactivo en estos materiales [50].

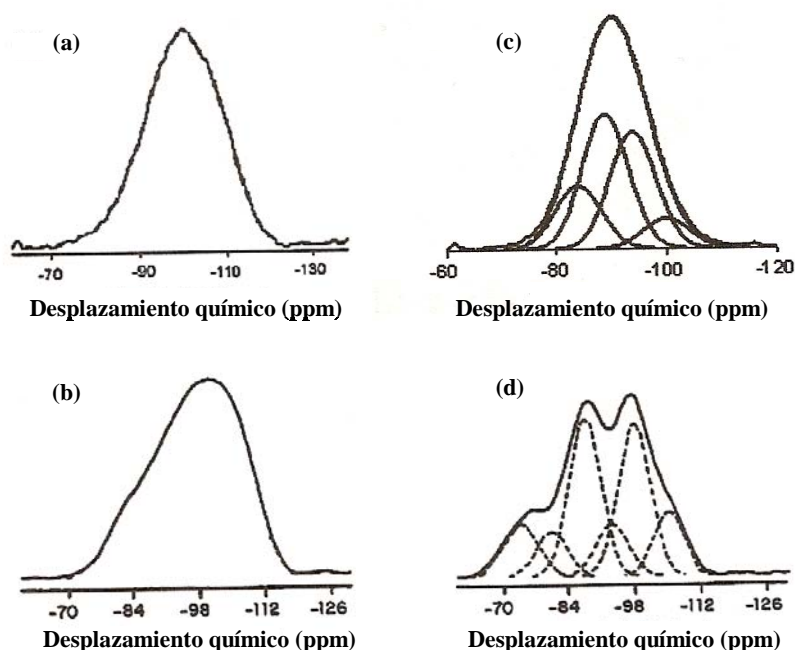
En polímeros sintetizados a partir de cenizas volantes se observa una situación similar. La principal diferencia en la coordinación del aluminio entre el metacaolín y las

cenizas volantes es que las cenizas, en general, tienen mayor contenido de Al (IV) que el metacaolín (Figura I.2.2.1.B.). Cuando la reacción de activación tiene lugar, la señal ancha (desordenada) llega a ser más aguda, mostrando un amplio grado de orden estructural, similar al que es característico de los tetraedros de aluminio en zeolitas (ver Figura I.2.2.1.D.) [34,49,50].

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de los polímeros inorgánicos presentan una señal ancha localizada alrededor de -85 a -95 ppm dependiendo de la relación Si/Al [51], asignada a la resonancia de los silicios tetraédricos en geles previos a la cristalización [22]. Davidovits [22] especuló en torno a esta señal diciendo que estaba constituida por cinco posibles picos asociados a especies de silicio  $\text{Q}^m$  (mAl), donde  $m = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ . El conocimiento de la estructura de estos materiales amorfos no fue posible durante varios años debido a la pobre resolución de los espectros en comparación con los de los minerales de aluminosilicato cristalinos y de las zeolitas [52,53]. Sin embargo, la mejor interpretación de estos espectros se hizo posible gracias al empleo de algoritmos matemáticos que permiten la descomposición (deconvolución) de los espectros en una suma de señales individuales [54]. Estas mismas consideraciones se adoptan para los polímeros inorgánicos alcalinos derivados del metacaolín [51] y de las cenizas volante [49], los espectros de estos compuestos se presentan en la Figura I.2.2.2..

El ordenamiento químico del silicio y del aluminio en los polímeros inorgánicos y la incorporación de cada tipo de átomo T (T = Si y Al) en el esqueleto de estos geles se encuentran afectados por la naturaleza de la materia prima y las condiciones de procesado [49], así como por la naturaleza del activador alcalino empleado [51].

En la Figura I.2.2.2. se representa el espectro  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR del metacaolín y el de la ceniza volante (Figura I.2.2.2.A. y I.2.2.2.B., respectivamente), así como los espectros de los productos de reacción después de la activación del metacaolín con una disolución de silicato sódico (Figura I.2.2.2.C.) y de la ceniza volante con una disolución de hidróxido sódico (Figura I.2.2.2.D.).

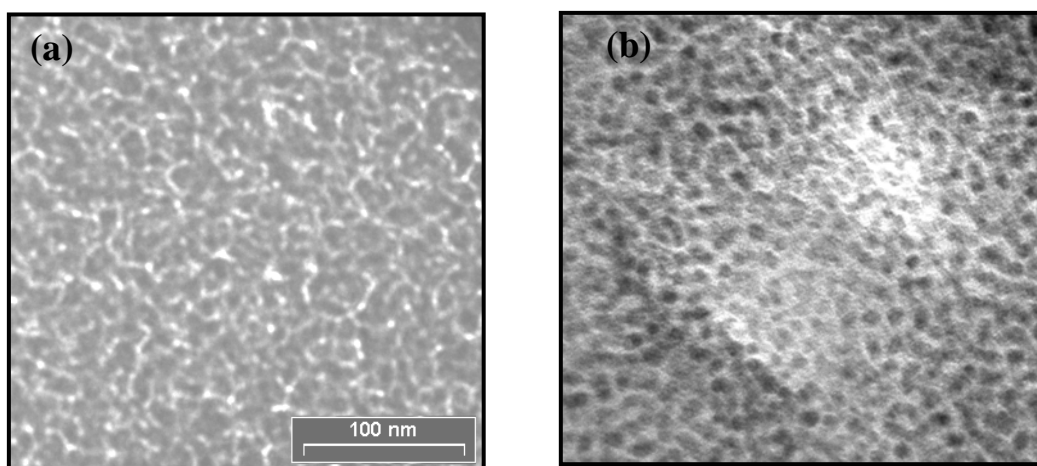


**Figura I.2.2.2..** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (a) metacaolín típico, (b) ceniza volante, (c) polímero-Na basado en un metacaolín con relación Si/Al de 1,6, y (d) polímero-Na basado en ceniza volante con NaOH 8M (20h, 85°C) [49,50].

Las diferencias entre los espectros A y C, y entre los espectros B y D, muestran las transformaciones químicas y microestructurales que tienen lugar durante el proceso de activación alcalina en ambos casos. Estos cambios espectrales están asociados con la formación del gel de aluminosilicato alcalino (polímero inorgánico), que exhibe un cierto grado de orden estructural.

La comparación entre el espectro del  $^{29}\text{Si}$  NMR de los polímeros derivados de cenizas volantes y metacaolín ha sido publicado recientemente por J. S. J. Van Deventer et al. [55]. Dichos autores demuestran que ambos espectros exhiben similares resonancias entre -80 y -100 ppm, típico de los centros de silicatos tetraédricos con unas distribuciones variables de ángulo de enlace rodeadas por un número variable de átomos de aluminio.

La microestructura de la fase gel presente en los polímeros basados en metacaolín también ha sido observada por TEM (ver Figura I.2.2.3.) [36,56].



**Figura I.2.2.3.** Micrografía TEM de polímeros sintetizados por activación alcalina de (a) metacaolín y (b) ceniza volante [36].

La estructura del gel producida por activación alcalina del metacaolín incluye pequeñas agrupaciones de nanopartículas con poros dispersos a través de la estructura (Figura I.2.2.3.A.). El tamaño y empaquetamiento de estas agrupaciones está probablemente muy influenciado por las condiciones de procesado, lo cual permite también explicar los cambios generados en el orden a largo alcance de las especies formadas [36].

Estudios microestructurales y porosimétricos complementarios de sistemas basados en metacaolín, sintetizados a diferentes temperaturas y con diferentes concentraciones de silicato, permitirán en el futuro, posiblemente, elucidar los efectos de dichos parámetros en el gel y en su estabilidad estructural y en la reorganización de la microestructura con el envejecimiento.

La microestructura del polímero inorgánico basado en cenizas volantes (Figura I.2.2.3.B.) es muy similar a la obtenida de los geles basados en metacaolín.

Como ya se ha indicado anteriormente los últimos trabajos publicados sobre la activación alcalina de cenizas volantes indican que primero se forma un compuesto rico en aluminio (meta-estable, Gel 1) que evoluciona hacia una fase más rica en silicio (Gel 2). El gel, a corto alcance, presenta un cierto orden estructural tipo S4R que con el tiempo evoluciona a formas tipo D6R [35,57]. Esta última fase presenta una estructura

tridimensional donde el silicio ocupa diferentes entornos, con predominio de unidades  $Q^4(3Al)$  y  $Q^4(2Al)$ , el cual se le considera básicamente como un precursor zeolítico [34,58].

La presencia de sílice soluble en el sistema juega un importante papel en el desarrollo de la microestructura de estos cementos alcalinos. Un aporte de sílice soluble (se suele usar silicato sódico como activador) hace que la microestructura desarrollada se parezca a muchos tipos de vidrio (ausencia de poros y una microestructura uniforme y compacta). Además, el incremento de sílice soluble en el sistema de partida induce a un incremento en el contenido de silicio en la estructura de estos cementos [39].

Otro hecho que parece observarse es que en los sistemas con un mayor contenido de sílice, la formación de especies zeolíticas (productos minoritarios) es más lenta [59,60]. No obstante, todavía existen serias dudas de cómo la presencia de sílice soluble en estos sistemas afecta desde el punto de vista termodinámico y cinético a los procesos de reacción y a la composición y a la estructura del polímero inorgánico formado.

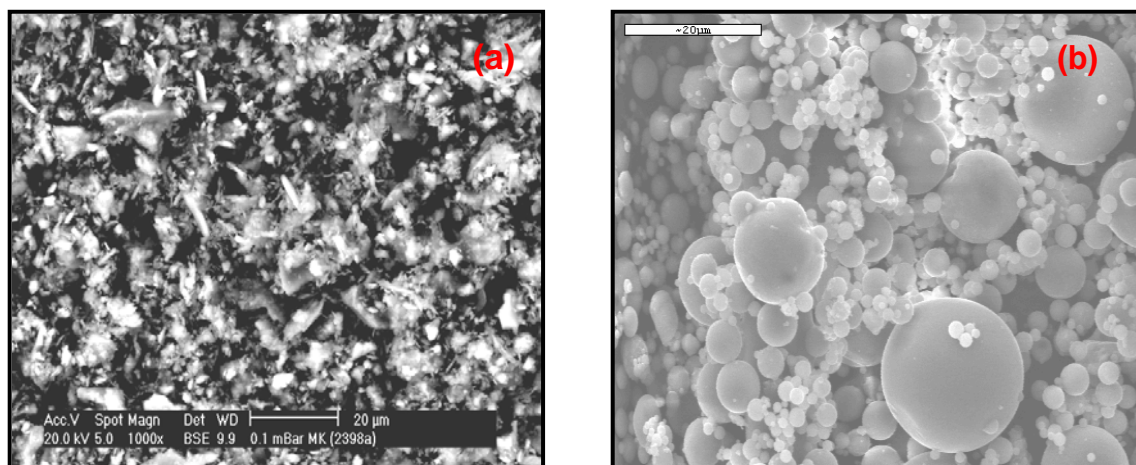
### **I.2.3. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS**

Los parámetros que influyen en los procesos de síntesis de los polímeros inorgánicos son muy variados. Por ello en este punto se hace especial incapie en los más importantes como son: la influencia de los materiales de partida, las condiciones de curado y la naturaleza y concentración del activador alcalino.

#### **I.2.3.1. Influencia de las materias primas**

Las materias primas más utilizadas para la síntesis de estos materiales son sin duda el metacaolín y las cenizas volantes. El metacaolín se sintetiza por deshidroxilación de caolín puro. La temperatura y el tiempo de calcinación del caolín afectan al área superficial, al grado de deshidratación y a la reactividad del material resultante; sin embargo, se puede considerar que la estructura base del material contiene

solamente silicio y aluminio. Aunque la mayoría del metacaolín comercial contiene impurezas, sobre todo moscovita y dióxido de titanio, el efecto de estas impurezas está limitado por su baja solubilidad. En la Figura I.2.3.1.1. se presentan las microestructuras de un metacaolín y de una ceniza volante sin activar.



**Figura I.2.3.1.1.** Micrografía SEM de (a) metacaolín, (b) ceniza volante de tipo F [61].

Las condiciones de síntesis de los polímeros inorgánicos basados en metacaolín pueden ser controladas para obtener materiales con unas propiedades determinadas. El tamaño de partícula del metacaolín pueden variar en algunos ordenes, pero generalmente suele ser inferior a 5 µm. Si bien una dispersión de partículas durante la mezcla puede afectar ligeramente al comportamiento reológico y al grado de reacción [62] parámetros tales como, la cantidad de silicatos soluble y el tipo de catión alcalino en la disolución activadora afectan en mayor medida a la extensión de la reacción [50].

Las cenizas volantes por otra parte son un subproducto industrial que deriva de la combustión del carbón. Hoy en día las cenizas se han convertido en una materia prima básica de la industria de la construcción. Sin embargo es un recurso importante que se está desaprovechando porque su volumen de producción es extraordinariamente alto y porque además se presenta en un estado pulverulento que hace innecesario cualquier tipo de transformación previa a su uso como material cementante.

La totalidad de la ceniza se compone fundamentalmente de óxidos de silicio, aluminio y hierro. Así como cantidades significativas de calcio en las cenizas de tipo C

[63]. Las partículas de ceniza son generalmente esféricas (véase Figura I.2.3.1.1.B.), pero no homogéneas, e incluyen fases vítreas y cristalinas (normalmente mullita y cuarzo). La distribución del tamaño de la partícula puede ser muy amplia. La heterogeneidad de las cenizas significa que se requiere especial cuidado cuando se trabaja con ellas para asegurar la obtención de un producto de calidad constante [64].

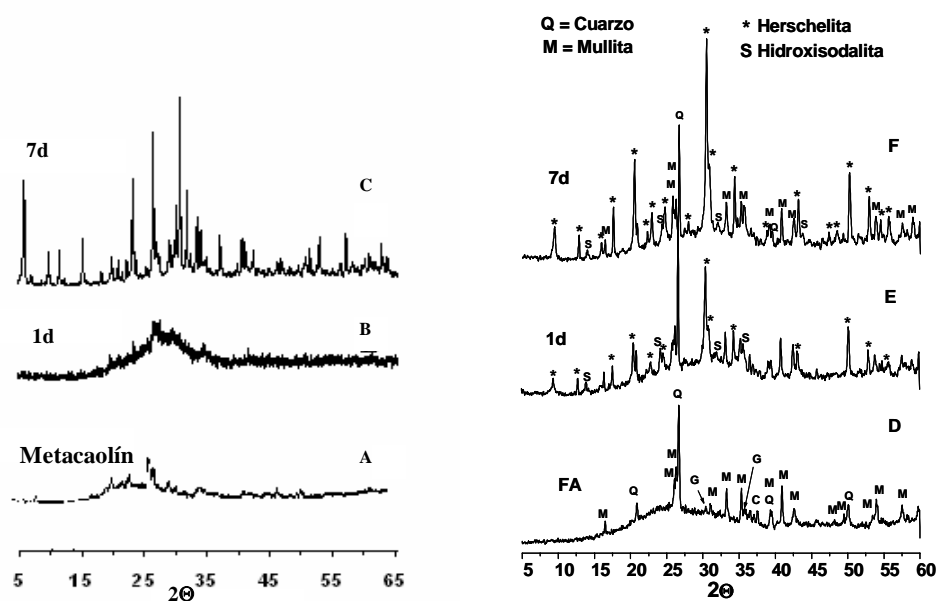
A. Fernández-Jiménez et al. [64] establecieron las características mínimas que deben tener las cenizas volantes para poder obtener materiales con buenas propiedades cementantes, estas son: un porcentaje de material inquemado menor del 5%; el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior al 10%; bajo contenido de  $\text{CaO}$ ; contenido de sílice reactiva entre 40-50%; porcentaje de partículas con un tamaño de partículas inferior a las 45  $\mu\text{m}$  entre 80-90%; y también un alto contenido en fase vítrea.

### **I.2.3.2. Condiciones de curado (tiempo y temperatura)**

Los polímeros minerales alcalinos se describen en la bibliografía como productos amorfos a los rayos X [65-67], ya que la característica principal de sus patrones de difracción es un halo centrado en  $2\theta = 27\text{-}29^\circ$  aproximadamente. Los difractogramas XRD típicos de polímeros derivados de metacaolín y de cenizas volantes se presentan en la Figura I.2.3.2.1..

Los difractogramas de muchos materiales amorfos son casi idénticos a los de estos polímeros inorgánicos, incluso son similares a los difractogramas de algunos geles de silicato [69] y algunos geles de aluminosilicato previos a la cristalización [56].

Diversos autores han observado la formación de fases descritas como semicristalinas o policristalinas en varias ocasiones [22,38,70,71]. Estas fases cristalinas son generalmente zeolitas y su contenido aumenta cuando la síntesis se lleva a cabo bajo condiciones hidrotermales en medios alcalinos con no muy elevados contenidos de sílice soluble.



**Figura 1.2.3.2.1.** Difractogramas XRD (A) metacaolín típico (con impurezas de moscovita); (B) polímero de composición  $\text{NaAlSiO}_4$  obtenido después de 1 día y (C) después de 7 días de síntesis, mostrando picos correspondientes a la zeolita X, (D) ceniza volante típica, (E) polímero inorgánico de ceniza volante activada con NaOH 8M a 20 horas, 85°C y (F) 7 días a 85°C [48,68].

La reacción hidrotermal en medios alcalinos de caolín, metacaolín, cenizas volantes y otros diferentes materiales aluminosilicatos conduce a la formación de zeolitas con distintas estructuras dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura, naturaleza de los cationes alcalinos, relación Si/Al, etc.) [72-75].

Un alto contenido de agua permite que las especies en disolución estén totalmente hidratadas, existiendo pequeñas interacciones entre los pares iónicos. Aunque las especies de silicato y aluminato dependen de la concentración y de la relación Si/Al de la disolución alcalina, esta dilución del medio mejora el transporte de estas especies y su posterior reorganización [76]. Bajo estas condiciones el crecimiento de los precipitados tiene lugar sin impedimento estérico y por lo tanto se forman precipitados cristalinos.

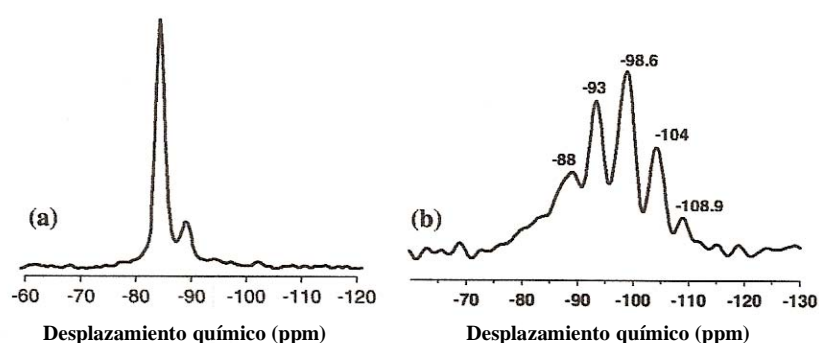
En las disoluciones concentradas normalmente se forman materiales amorfos, ya que las especies iónicas no están totalmente hidratadas. La interacción de estas especies



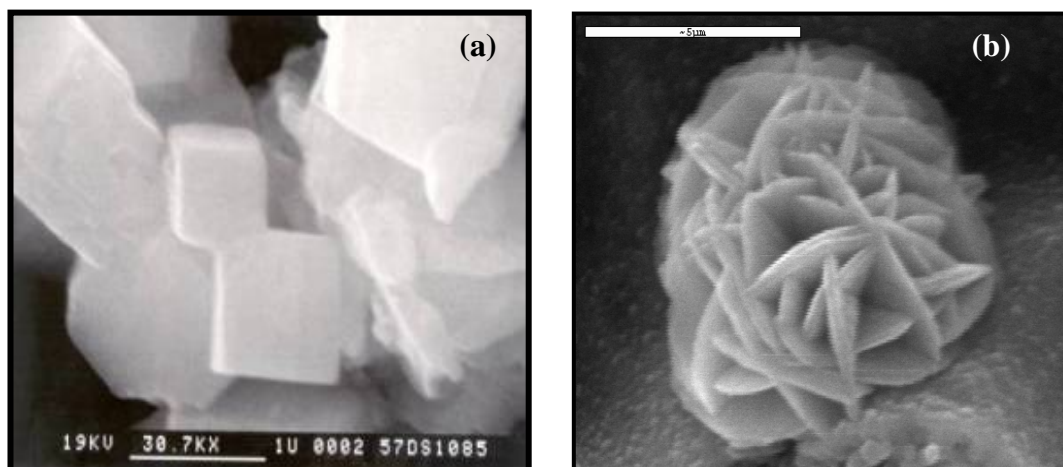
iónicas y el impedimento estérico del crecimiento del precipitado produce un material carente de orden a largo alcance, siendo amorfo a la difracción de Rayos X, como se observa en la Figura I.2.3.2.1..

El difractograma de la Figura I.2.3.2.1.B. es un gel con composición  $\text{NaAlSiO}_4$ , sintetizado a  $40^\circ\text{C}$  a partir de metacaolín (Figura I.2.3.2.1.A.). Aunque el material aparezca inicialmente amorfo, se observa después de siete días la formación de zeolitas cristalinas (Figura I.2.3.2.1.C.). Se obtienen similares resultados cuando se usan cenizas volantes como material reactivo (Figura I.2.3.2.1.D.). En la activación alcalina de la ceniza también se favorece la formación de fases cristalinas con el tiempo de reacción, estas fases son identificadas fundamentalmente como Chabacita-Na y como zeolitas tipo Hidroxisodalita [77] (Figuras I.2.3.2.1.E. y F.).

Por lo tanto de los datos que muestran los difractogramas de ambos sistemas se puede deducir que la síntesis de zeolitas se favorece siempre con **el tiempo de reacción**. Esta evolución de un polímero amorfo a una estructura zeolítica bien definida, ha sido observada también por otras técnicas. En las Figuras I.2.3.2.2. y I.2.3.2.3. se muestra la estructura zeolítica a través de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR y SEM, respectivamente [39,49].



**Figura I.2.3.2.2..** Espectro  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de (A) polímero-Na con relación Si/Al de 1,15 después de 6 meses de la activación alcalina del metacaolín (Faujasita) [52,53]; (B) aluminosilicato alcalino procedente de cenizas volantes activadas alcalinamente, 3 meses a  $85^\circ\text{C}$  (Chabacita-Na) [58].

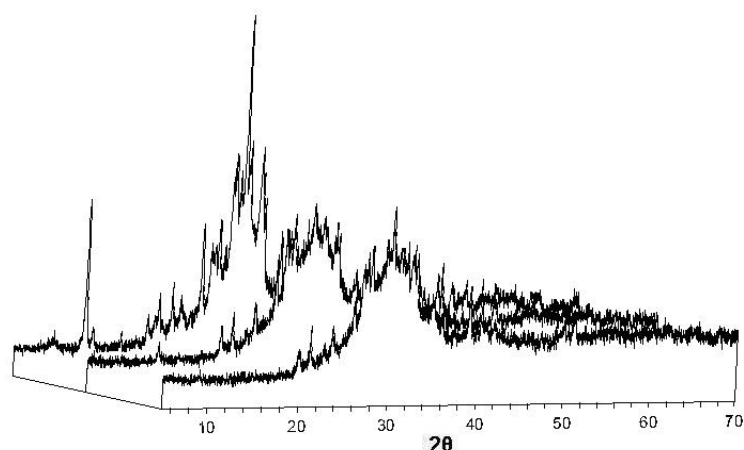


**Figura I.2.3.2.3..** (a) Cristales de zeolita A detectados en la activación alcalina del metacaolín; (b) Chabacita-Na detectada en la activación alcalina de cenizas volantes [39,78].

El espectro de  $^{29}\text{Si}$  del material derivado del metacaolín (Figura I.2.3.2.2.A.), se asemeja al de una zeolita cristalina y el espectro del material procedente de la activación de una ceniza volante es idéntico al de Chabacita-Na (ver Figura I.2.3.2.2.B.) [49]. En ambos casos, se observa que los sitios  $\text{Q}^4$  (mAl) que forman la estructura de la zeolita se estrechan en comparación a los presentados en la Figura I.2.2.2..

Si ahora nos centramos en el estudio de **la influencia de la temperatura**, se ha observado que este parámetro afecta de forma muy significativa a la transición estructural de amorfo a cristalino de los polímeros minerales sintetizados. Por lo tanto la temperatura de síntesis como el tiempo de curado son críticos en la determinación de la estructura de los productos de reacción.

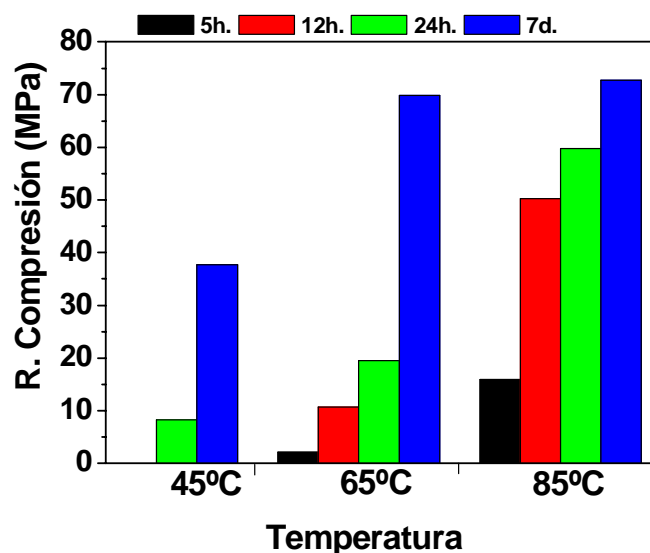
La Figura I.2.3.2.4. muestra el difractograma de XRD de un polímero derivado del metacaolín con composición nominal  $\text{KAlSiO}_4$ , que ha sido curado a temperaturas de 70, 90 y 120° C durante 24h. Una nueva fase cristalina se puede observar a la temperatura de 120° C, demostrando que incluso aumentos suaves en la temperatura de síntesis da lugar a aumentos visibles de la cristalinidad.



**Figura I.2.3.2.4.** *Difractograma XRD de un polímero de composición  $KAlSiO_4$  sintetizado a 70, 90 y 120°C. Los picos de difracción en el difractograma del material sintetizado a 120°C se correlacionan con la zeolita K-I [48].*

En los sistemas de cenizas volantes, diferentes productos de reacción pueden obtenerse también por la variación del tiempo de reacción y de la temperatura de curado. Esto se puede observar claramente, cuando la velocidad de reacción es lenta (temperatura de curado baja), los productos de reacción incorporan una mayor cantidad de aluminio. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de reacción, el producto formado presenta cantidades mayores de silicio [79].

Otros trabajos llevados a cabo con cenizas volantes, también han demostrado que el tiempo y la temperatura afectan mucho al comportamiento mecánico de los materiales poliméricos [34]. Cuando la temperatura de reacción aumenta, el desarrollo mecánico de la resistencia aumenta también. Sin embargo, existe un valor umbral sobre el cual el aumento de la resistencia mecánica es más lento, esto se puede observar claramente en la Figura I.2.3.2.5..



*Figura I.2.3.2.5.. Efecto del tiempo y de la temperatura en la evolución de las resistencias mecánicas de cenizas volantes activadas alcalinamente [34].*

Además del tiempo y la temperatura, **las condiciones de humedad relativa** en los procesos iniciales de curado, también juegan un papel importante en la fabricación de cemento de cenizas volantes activado alcalinamente. Si las condiciones de humedad relativa no son adecuadas, se puede favorecer un rápido proceso de carbonatación. En este caso, la carbonatación inicial del sistema implica la reducción de los niveles de pH, y por lo tanto, la velocidad de activación de la ceniza y el desarrollo mecánico-resistente son notablemente más lentos. Este proceso de carbonatación inicial se puede evitar trabajando con una humedad relativa superior al 90% [80].

### **I.2.3.3. Influencia del activador alcalino**

En lo que respecta al activador alcalino se debe distinguir entre el papel que desempeñan tanto el catión como el anión en los procesos de activación alcalina.

#### **I.2.3.3.1. Influencia del catión**

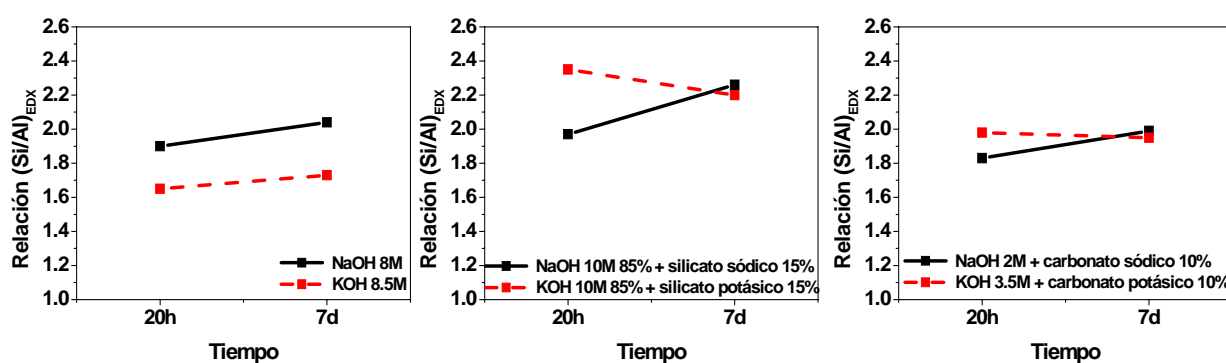
El tipo de catión implicado en la reacción de activación afecta al desarrollo microestructural del sistema, así como la relación Si/Al del gel prezeolítico formado.

A este respecto y dado que la primera etapa de reacción está controlada por la aptitud del compuesto alcalino para disolver la red sólida de los aluminosilicatos y

producir pequeñas especies reactivas de aluminatos y silicatos, sería razonable pensar que en el caso de hidróxidos de sodio y de potasio, el de potasio debería mostrar un mayor grado de disolución, debido a su alto nivel de alcalinidad. Sin embargo, la realidad muestra que es el sodio el que posee una mayor capacidad para liberar monómeros de silicatos y aluminatos [50,81-83]. Es probable que la diferencia de tamaño del ión sea un factor determinante en la cinética de la reacción, debido a la tendencia del  $K^+$  a la formación de grandes oligómeros de silicatos [84]. Eso podría jugar un papel importante cuando las disoluciones activadoras empleadas contengan una gran cantidad de silicatos solubles [85].

Estudios previos han mostrado que el  $Na^+$  tiene mayor capacidad de zeolitización [80,86], posiblemente porque es más pequeño que el catión  $K^+$  y por lo tanto, puede migrar mejor a través del gel, o también debido a su mayor densidad de carga. Esto está en concordancia con la mayor tendencia del  $Na^+$  a formar zeolitas en una síntesis hidrotermal cuando se compara con otros cationes alcalinos como  $K^+$ ,  $Rb^+$  o  $Cs^+$  [87-89] e incluso mayor que el  $Li^+$ , que aunque es un ión más pequeño tiene una gran tendencia a hidratarse y por lo tanto es más voluminoso y no estimula el crecimiento de zeolitas [90].

Finalmente, la Figura I.2.3.3.1.1. ratifica la idea de que el tipo de catión empleado también influye en la relación Si/Al del gel N-A-S-H. Dicha figura muestra el paulatino enriquecimiento en silicio que, con el tiempo, sufre el gel prezeolítico en el caso de los sistemas activados con sodio, mientras que para el caso de los sistemas activados con potasio esta evolución no se manifiesta con tanta claridad [86].



**Figura I.2.3.3.1.1.** Evolución en el tiempo de la relación Si/Al del precursor zeolítico. Efecto comparativo de las disoluciones de sodio frente a las de potasio [86].

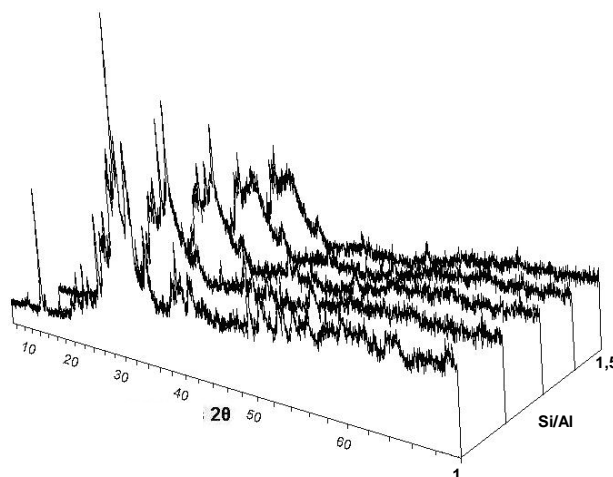
### I.2.3.3.2. Influencia del anión

El anión de la disolución activadora ejerce un efecto importante en el desarrollo de las reacciones que tienen lugar en los distintos sistemas y, consecuentemente, en las características mineralógicas y microestructurales de los materiales sintetizados.

Los aniones que normalmente se incorporan al medio para activar la ceniza volante suelen ser los hidróxidos, los silicatos y los carbonatos. Mientras que los iones  $\text{OH}^-$  contribuyen a la disolución de los cationes  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  (actuando como catalizador), la incorporación de iones silicato aumenta la velocidad del proceso de polimerización de las especies iónicas presentes en el sistema, el material se enriquece en silicio (relación Si/Al mayor) y desarrolla unas resistencias mecánicas superiores. Finalmente, la presencia de iones carbonato, hace que se formen carbonatos/bicarbonatos alcalinos, los cuales acidifican el sistema y por consiguiente, la velocidad de reacción es considerablemente menor [59,86].

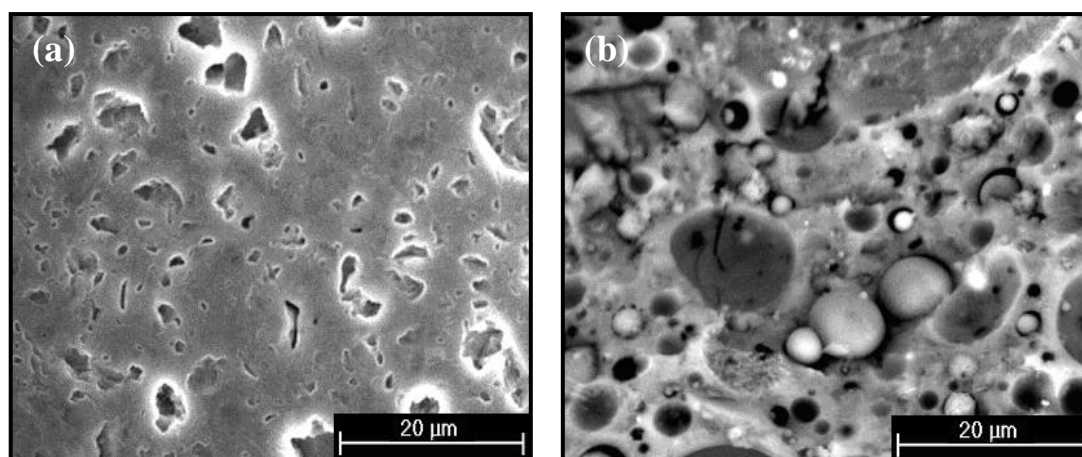
Por otra parte, **la concentración del activador** también juega un papel extremadamente importante a la hora de diseñar la dosificación de un mortero o de un hormigón de cemento alcalino. Este efecto queda claramente reflejado en la Figura I.2.3.3.2.1..

La Figura I.2.3.3.2.1. muestra los difractogramas XRD de un conjunto de materiales basados en metacaolín sintetizados con distintas cantidades de sílice soluble en sus disoluciones activadoras, después de un curado a 120°C durante 24 horas. Se puede observar que aunque los materiales sintetizados usando altos niveles de sílice soluble aparecen amorfos en XRD, los sintetizados usando menores cantidades de sílice ( $\text{Si/Al} \leq 1,25$ ), exhiben picos característicos de fases cristalinas.



**Figura I.2.3.3.2.1.** Difractogramas de XRD de polímeros inorgánicos basados en metacaolín sintetizados a  $120^{\circ}\text{C}$  con composición  $\text{KAlO}_2 (\text{SiO}_2)_z$ , donde  $1 \leq z \leq 1,5$ . La relación de Si/Al de los materiales es de 1,000, 1,125, 1,250, 1,375 y 1,50, respectivamente [48].

También se han estudiado las microestructuras de los polímeros inorgánicos sintetizados a partir de metacaolín y ceniza volante con pequeñas cantidades de sílice soluble en la disolución activadora (ver Figura I.2.3.3.2.2.). [55]. Estos materiales presentan una microestructura menos porosa que las que muestran los polímeros inorgánicos activados con disoluciones de hidróxido sódico. Esto implica que la reorganización estructural del gel está gobernada por los mismos procesos físicos y químicos.



**Figura I.2.3.3.2.2.** Micrografía SEM de polímeros inorgánicos sintetizados a partir de (a) metacaolín, (b) ceniza volante de tipo F en presencia de sílice soluble [55].

El grado de reacción de las materias primas decrece con el aumento de la concentración de sílice soluble en la disolución activadora, debido a la reducción de pH y al aumento de la viscosidad de la disolución [50].

Estas consideraciones ponen de manifiesto que todavía no está claro como afecta a los mecanismos de reacción y a la cinética del proceso la presencia de sílice soluble en el activador, ya que en función de la concentración de sílice en la disolución activadora ésta puede presentar diferentes grados de polimerización. Es por ello que el objetivo principal de esta tesis, como se verá más adelante, es estudiar el efecto de la concentración y el grado de polimerización de la sílice soluble en los productos de reacción obtenidos a partir de la activación de cenizas volantes, ya que se ha observado que en general en los sistemas de ceniza volante una mayor cantidad de sílice soluble en la disolución activadora conduce a formar unos polímeros inorgánicos amorfos con mayores resistencias y con un microestructura menos porosa [91,92].

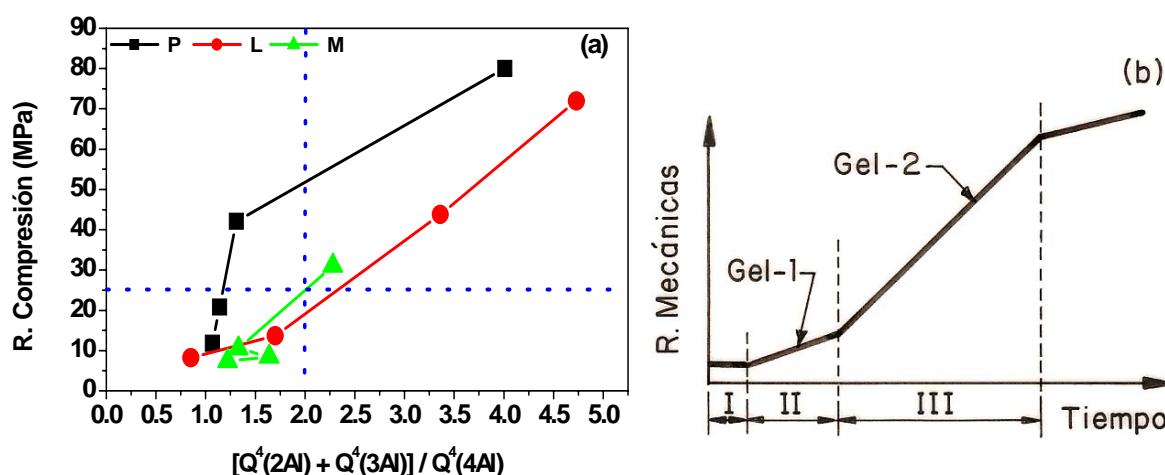
### **I.2.4. PAPEL RELEVANTE DEL ALUMINIO**

La determinación de la cantidad de aluminio disponible en el sistema reactivo es crítica para la formulación acertada de polímeros minerales alcalinos.

Las disoluciones altamente concentradas de silicato alcalino, son generalmente metaestables y no poseen suficiente nivel de alcalinidad, por lo tanto, la presencia de silicato soluble solo, no es suficiente para crear un material químicamente endurecido. Los compuestos formados únicamente por silicatos, se disuelven de nuevo cuando entran en contacto con el agua. Sin embargo, la solubilidad de los aluminosilicatos alcalinos es extremadamente baja, incluso cuando están presentes en muy bajas concentraciones (del orden de mmol/l) [93,94]. Cuando se ponen en contacto disoluciones de silicato estable y aluminato, la disolución de aluminosilicato resultante gelifica o precipita para formar zeolitas o prezeolitas [94-96]. En el caso de mezclas de aluminosilicatos alcalinos, es el aluminio el iniciador químico de las reacciones de condensación. A pesar de la ausencia de estudios definitivos sobre como realzar o reducir la disponibilidad de aluminio durante la síntesis de los polímeros minerales alcalinos, es un hecho probado el potencial del activador y de las material primas para controlar la liberación del aluminio.



Recientemente, A. Fernández-Jiménez y A. Palomo [49], interpretando resultados FTIR y NMR, mostraron el importante papel del aluminio reactivo en la cinética de formación del gel y en el comportamiento mecánico de estos materiales al trabajar con cenizas volantes. Dichos autores analizaron las relaciones existentes entre las resistencias mecánicas y la cantidad relativa de  $Q^4(4Al)$  frente a las unidades  $Q^4(3Al) + Q^4(2Al)$  en geles procedentes de la activación alcalina de varias cenizas volantes, ver Figura I.2.4.1.. De estos resultados, se concluyó que la resistencia mecánica de un polímero mineral aumenta durante la formación de un gel de aluminosilicato rico en aluminio (Gel 1) en la primera etapa de la activación alcalina de las partículas de cenizas, pero aumenta mucho más como resultado del enriquecimiento en Si en el material (formación del Gel 2).



**Figura I.2.4.1.** (a) Resistencia mecánica frente a la relación  $Q^4(2Al) + Q^4(3Al) / Q^4(4Al)$  deducida de los espectros de  $^{29}Si$  NMR para tres cenizas volantes con diferentes contenidos de alúmina reactiva ( $P \approx 18,0\%$ ;  $L \approx 22,5\%$ ;  $M \approx 12,6\%$ ); (b) Descripción esquemática de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel [49].

### **I.3. BIBLIOGRAFÍA**

1. H. F. W. Taylor “La Química de los Cementos”, Ed. Urmo, 1, Bilbao, España, (1967).
2. UNE 80:301”Cemento. Cementos comunes. Composición, especificaciones y criterios de conformidad”, (1996).
3. S. Alonso García “Mecanismos de activación alcalina de mezcla de metacaolín e hidróxido cálcico”, Memoria presentada para optar al grado de licenciado en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, (1998).
4. I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young “Structure and performance of cements. Hydration of Portland cement”, Ed. P. Barnes, 6, London, England, (1983).
5. A. M. Neville “Properties of concrete”, Ed. Longman, Essex, England, (1995).
6. H. F. W. Taylor “Nanostructure of C-S-H: Current status”, Adv. Cem. Bas. Mat., 1, (1993), p.38-46.
7. I. G. Richardson, G. W. Groves “The incorporation of miner and traces elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes”, Cem. Concr. Res., 23, (1993), p. 131-138.
8. X. Cong, R. J. Kirkpatrick “<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate”, Advn. Cem. Bas. Mat., 3, (1996), p. 144-156.
9. M. Criado “Influencia de los aditivos plastificantes sobre las propiedades reológicas de pastas de ceniza volante activada alcalinamente”, Diploma de Estudios Avanzados, Universidad Autónoma de Madrid, (2005).
10. M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez “Nuevos materiales cementantes basados en cenizas volantes. Influencia de los aditivos en las propiedades reológicas”, Monografía nº 413, Madrid, España, (2006).

11. I. G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, C. M. Dobson "Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (1993), p.2285-2288.
12. M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted "Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy", *Cem. Concr. Res.*, 34, (2004), p. 857-868.
13. <http://www.cemex.es> [Consulta: 27-07-2007].
14. H. Köster, I. Odler "Investigations on the structure of fully hydrated Portland cement and tricalcium silicate pastes. I. Bound water, chemical shrinkage and density hydrates", *Cem. Concr. Res.*, 16, (1986), p. 207-214.
15. O. Trocónis de Rincón, Duracon Collaboration "Durability of concrete structures: DURACON, an iberoamerican Project. Preliminary results", *Building and Environment*, 41, (2006), p. 952-962.
16. J. G. Cabrera, P. A. Claisse, D. N. Hunt "A statistical analysis of the factors which contribute to the corrosion of steel in Portland cement and silica fume concrete", *Construction and Building Materials*, 9, (1995), p. 105-113.
17. R. P. Khatri, V. Sirivivatnanon, J. L. Yang "Role of permeability in sulphate attack", *Cem. Concr. Res.*, 27, (1997), p. 1179-1189.
18. M. Sahmaran, T. K. Erdem, I. O. Yaman "Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments", *Construction and Building Materials*, 21, (2007), p. 1771-1778.
19. B. Johannesson, P. Utgenannt "Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar", *Cem. Concr. Res.*, 31, (2001), p. 925-931.
20. E. T. Stepkowska "Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement pastes", *J. Therm. Anal. Cal.*, 84, (2006), p. 175-180.
21. K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharova "Structural features of C-S-H (I) and its carbonation in air-a Raman spectroscopic study. Part I: Fresh phases", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, (2007), p. 900-907.

22. J. Davidovits "Geopolymers: inorganic polymeric new materials", J. Thermal Anal., 37, p. 1633-1656, (1991).
23. H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses", J. Mater. Sci, 31, (1996), p. 71-79.
24. A. Palomo, J. L. López de la Fuente "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron", Cem. Concr. Res., 33, (2003), p.281-288.
25. P. V. Krivenko "Alkaline cements", First Int. Conf. on Alkaline Cements and Concrete, Kiev, Ukraine, 1, p. 11-129, (1994).
26. Y. Bao, M. W. Grutzeck "Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste", J. Am. Ceram. Soc., 88, (2005), p. 3287-3302.
27. J. R. Van Wazer "Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations", Inorg. Macromol. Rev., 1, (1970), p. 89-99.
28. E. Gartner "Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements", Cem. Concr. Res., 34, (2004), p. 1489-1498.
29. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda "Precast Elements Made Of Alkali-Activated Fly Ash Concrete", 8<sup>th</sup> CANMET/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Las Vegas, USA, Supplementary Volume, p. 545-558, (2004).
30. J. M. Miranda, A. Fernández-Jiménez, J. A. González, A. Palomo "Corrosion resistance in activate fly ash mortars", Cem. Concr. Res., 35, (2005),p. 1210-1217.
31. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo "Activating fly ashes: enlarging the concept of cementitious material", Proceedings of the International Symposium "Celebrating Concrete: People and Practice", Dundee, Scotland, (2003), p. 325-334.
32. D. Roy "Alkali-activated cements. Opportunities and challenges", Cem. Concr. Res., 29, (1999), p. 249-254.

33. A. Fernández-Jiménez “Cementos de escorias activados alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso”. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (2000).
34. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz “Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, (2004), p. 1141-1145.
35. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, *Microp. Mesop. Mat.*, 86, (2005), p. 207-214.
36. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, J. S. J. van Deventer “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 269, (2005), p. 47-58.
37. P. Duxson, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer “Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C”, *J. Mater. Sci.*, 42, (2007), p. 3044-3054.
38. M. Rowles, B. O'Connor “Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite”, *J. Mater. Chem.*, 13, (2003), p. 1161-1165.
39. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez A., M. Criado “Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures”, *Mater. Construcc.*, 54, (2004), p.77-91.
40. V. D. Glukhovshy “Soil silicates”, Gosstroy pubsh, Kiev, Ukraine, (1959).
41. J. S. Van Deventer, H. Xu ”The geopolymerisation of alumino-silicate minerals”, *Int. J. Miner. Process*, 59, (2000), p. 247-266.
42. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. M. Alonso “Alkali Activation of fly ashes: Mechanisms of reaction”, 2<sup>nd</sup> Inter. Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, (2005).
43. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado, M. M. Alonso “The alkali activation of fly ashes: from macro to nanoscale”, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain, (2005).

44. X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana "Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview", *Inter. National J. of Coal Geology*, 50, (2002), p. 413-423.
45. R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa "Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties", *Zeolites*, 11, (1991), p. 767-775.
46. I. I. Ivanova, R. Aiello, J. B. Nagy, F. Crea, E. G. Derouane, N. Dumont, A. Nastro, B. Subotic, F. Testa "Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part II. Multinuclear magnetic resonance characterization", *Microporous Materials*, 3, (1994), p. 245-257.
47. Davidovits J "Proceedings of geopolymer '88-first European conference on soft mineralurgy", *Universite De Technologie De Compeigne, Compeigne, France*, p.149-166, (1988).
48. P. Duxson "The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers", *PhD Thesis, University of Melbourne, Australia*, (2006).
49. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microp. Mesop. Mat.*, 91, (2006), p. 111-119.
50. P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer "Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, (2005), p. 832-839.
51. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic, J. S. J. van Deventer "<sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels", *Langmuir*, 21, (2005), p. 3028-3036.
52. J. Klinowski "Nuclear magnetic resonance studies of zeolites", *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, (1984), p. 237-309.
53. G. Engelhardt, D. Michel "High resolution solid state NMR of silicates and zeolite", *Ed. Wiley, London. England*, (1987).
54. S. K. Lee, J. F. Stebbins "The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses", *American Mineralogist*, 84, (1999), p. 937-945.

55. J. S. J. van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products”, *J. of Hazardous Materials*, A139, (2007), p. 506-513.
56. S. Yang, A. Navrotsky, B. L. Phillips “In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system  $5.15\text{Na}_2\text{O}-1.00\text{Al}_2\text{O}_3-3.28\text{SiO}_2-165\text{H}_2\text{O}$ ”, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), p. 6071-6080.
57. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Alkali activation of fly ash. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio. Part I: FTIR study”, *Microp. Mesop. Mat.*, (2007), (disponible on line).
58. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz “Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash.. Part II:  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR survey”, *Microp. Mesop. Mat.*, (2007) (disponible on line).
59. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator”, *Cem. Con. Res.*, 35, (2005), p.1984-1992.
60. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda and A. Palomo “An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash.”, *Cement and Concrete Research*, 37, (2007), p.671-679.
61. M. Vicent, M. Monzó, A. Barba, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Polímeros inorgánicos alcalinos. Influencia de las condiciones de síntesis”, *IX Congreso Nacional de Materiales*, Vigo, España, vol. II, p. 905-908, (2006).
62. H. Rahier, J. F. Denayer, B. van Mele “Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part IV: Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses”, *J. Mat. Sci.*, 38, (2003), p. 3131-3136.
63. C. F. Cockrell, R. B. Muter, J. W. Leonard, R. E. Anderson “Potential for recovering unreacted lime from limestone-modified fly ash by agglomerate”, *Coal Res. Bur.*, West Virginia Univ., Morgantown, USA, p. 267, (1970).
64. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, 82, (2003), p. 2259-2265.

65. M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, "Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, (2002), p. 225-231.
66. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", *Inter. J. of Inorganic Mat.*, 2, (2000), p. 309-317.
67. S. Alonso, A. Palomo "Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures", *Cem. Concr. Res.*, 31, (2001), p. 25-30.
68. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo "Alkali activated fly ashes: properties and characteristics", 11<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem. Durban, South Africa, vol. III, p. 1322-1340, (2003).
69. C. J. Brinker, G. W. Scherer "Sol-gel science: the chemistry and physics of sol-gel processing", Ed. Academic, London, England, p. 980, (1990).
70. A. Palomo, F.P. Glasser, "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin", *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, (1992), p. 107-112.
71. J. G. J. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer "The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers", *Cem. Concr. Res.*, 29, (1999), p. 1189-1200.
72. R. M. Barrer and D. E. Mainwaring "Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1972), p.1254-1259
73. R. M. Barrer and D. E. Mainwaring "Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1972), p. 2534-2546.
74. R. M. Barrer "Hydrothermal chemistry of zeolites", Ed. Academic, London, England, p. 360, (1982).
75. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson "Atlas of zeolite framework types", 5<sup>th</sup> revised edition, Ed. Elsevier, Amsterdam, Holland, p. 308, (2001).
76. T. W. Swaddle "Silicate complexes of aluminium (II) in aqueous systems", *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, (2001), p. 665-686.



77. A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction”, *Fuel*, 85, (2006), p. 1960-1969.
78. A. Fernández-Jiménez, D. E. Macphee, E. E. Lachowski, A. Palomo “Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix”, *Journal of Nuclear Materials*, 346, (2005), p. 185-193.
79. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk “Some key factors affecting the alkali activation of fly ash”, 2<sup>nd</sup> Inter. Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno, Czech Republic, (2005).
80. M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez “Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products”, *Fuel*, 84, (2005), p. 2048-2054.
81. P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven, J. S. J. van Deventer “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 292, (2007), p. 8-20.
82. H. Xu, J. S. J. van Deventer “The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 216, (2003), p. 27-44.
83. J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer “Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), p. 3932-3941.
84. A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke, “Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions”, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989), p. 1741-1744.
85. J. L. Provis, J. S. J. van Deventer “Direct measurement of the kinetics of geopolymerisation by in-situ energy dispersive X-ray diffractometry”, *J. Mater. Sci.*, 42, (2007), p. 2974-2981.
86. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M Criado “Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”, *Mater. Construcc.*, 56, (2006), p.51-65.

87. R. M. Barrer and E. A. D. White "The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates", J. Chem. Soc., 286, (1952), p. 1561 - 1571.
88. R. M. Barrer and J. W. Baynham "The hydrothermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic potassium aluminosilicates", J. Chem. Soc, 562, (1956), p. 2882 - 2891.
89. R. M. Barrer and E. A. D. White "Hydrothermal chemistry of silicates. Part IV. Rubidium and cesium aluminosilicates", J. Chem. Soc, (1953), p. 4029 - 4035.
90. R. M. Barrer and N. McCallum "The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates", J. Chem. Soc, (1951), p. 1267 - 1278.
91. W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer "Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 211, (2002), p. 49-66.
92. W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer "Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates", Langmuir, 19, (2003), p. 8726-8734.
93. T. Ejaz, A. G. Jones, P. Graham "Solubility of Zeolite A and its amorphous precursor under synthesis conditions", J. Chem. Eng. Data, 44, (1999), p. 574-576.
94. H. A. Gasteiger, W. J. Frederick, R. C. Streisel "Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1992, p. 1183-1190.
95. L. S. D. Glasser, G. Harvey "The gelation behaviour of aluminosilicate solutions containing  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , and  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ", J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984), p.1250-1252.
96. A. Patra, D. Ganguli "Role of dopant cations in the gelation behaviour of silica sols", Bull. Mater. Sci., 17, (1994), p. 999-1004.

## **II. OBJETIVOS**



### **II.1. HIPÓTESIS DE PARTIDA Y OBJETIVO GENERAL**

La fabricación del cemento Pórtland es un proceso energéticamente muy costoso y en el que se emiten a la atmósfera elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> y otros gases causantes del efecto invernadero. Adicionalmente, la fabricación de cemento Pórtland supone la explotación de canteras, de las que se extraen las materias primas, y por lo tanto, la alteración del entorno paisajístico.

En el Protocolo de Kioto (diciembre de 1997) se estableció la necesidad de reducir un 5,2 % de las emisiones mundiales de gases contaminantes causantes del efecto invernadero sobre los niveles de 1990 para el periodo 2008-2012. Hoy día estamos lejos, muy lejos, de cumplir el citado acuerdo; es por lo que la Unión Europea ha establecido un mercado de comercialización de derechos de emisiones de dióxido de carbono a partir del 2005, afectando directamente a las industrias de fabricación de cemento.

Durante las últimas décadas, se han realizado numerosas investigaciones sobre el empleo de subproductos industriales, como las cenizas volantes, para el desarrollo de materiales cementantes alternativos al cemento Pórtland tradicional. Este subproducto industrial posee tal potencialidad de aplicación que en estos momentos se puede afirmar con rotundidad que se está desaprovechando un recurso importante: Su volumen de producción es extraordinariamente alto: en la actualidad la producción global de cenizas volantes es aproximadamente de 1.000 millones de toneladas en las 5.000 carboeléctricas que existen en todo el mundo. Para el año 2012 el número de carboeléctricas alcanzará las 7.000. En España, la producción anual de cenizas volantes se sitúa en torno a los 7-10 millones de toneladas. Todo ello garantiza los volúmenes de suministro que se requieren en sectores como el de la construcción. Además la ceniza es un material con una reactividad tal que en determinadas condiciones puede comportarse de forma similar a como lo hace un cemento Pórtland: fraguando y endureciendo. Finalmente su condición de “residuo” (subproducto industrial), y por lo tanto de

material barato, que se presenta en estado pulverulento, hace innecesario cualquier tipo de transformación previa a su uso como material cementante.

En este contexto es obvio que la industria del cemento se encuentra sometida a una fuerte presión que responde a una necesidad de adaptación a determinados cambios que la transformen en una industria más limpia.

Así, la hipótesis de partida es que en un futuro próximo el sector de la construcción demandará nuevos materiales cementantes que sean no sólo capaces de cumplir con los nuevos retos tecnológicos sino que además su producción no lleva asociados los altos niveles de contaminación que caracteriza a la fabricación del cemento Pórtland y sobre esta hipótesis se planteó la presente tesis doctoral. La memoria aquí descrita se basa en una investigación cuyo objetivo general era el siguiente: **“Incrementar el conocimiento existente en torno a las características nanoestructurales más relevantes del principal producto de reacción (gel N-A-S-H) que se forma como consecuencia de la activación alcalina de las cenizas volantes procedentes de las centrales carboeléctricas, especialmente cuando los activadores contienen sílice soluble; así como poner de manifiesto la validez tecnológica de este tipo de material cementante y en consecuencia fortalecer las bases sobre las que desarrollar alternativas al cemento Pórtland”**.

### **II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcanzar el objetivo general planteado al inicio de la investigación se marcaron un conjunto de etapas experimentales parciales cuya finalidad fue la de ir superando los siguientes objetivos específicos:

1. Aplicar determinadas técnicas de caracterización de materiales (FTIR, NMR, etc.) al estudio de las materias primas necesarias para elaborar el nuevo cemento: ceniza volante y disoluciones activadoras.
2. Determinar la evolución mecánico-resistente de una ceniza volante activada alcalinamente, en función de la concentración de sílice soluble (en forma de silicato sódico) incorporada al sistema reactante.
3. Determinar así mismo la evolución en el tiempo del grado de reacción de la misma ceniza, igualmente en función de la concentración de sílice soluble incorporada al sistema reactante.
4. Cuantificar los porcentajes de fases amorfas, vítreas y cristalinas presentes en cada momento en los materiales objeto de estudio.
5. Fijar la composición y los principales detalles nanoestructurales del principal producto de reacción a través de SEM, FTIR y NMR en función del tipo de disolución activadora empleada y del tiempo de curado térmico.
6. Incorporar sulfatos a los sistemas reactivos objeto de estudio y determinar su efecto como posible promotor de la cristalización de zeolitas. Establecer las diferencias existentes con los sistemas paralelos que no contienen sulfatos, en términos de porcentajes de fases formadas (tanto de nuevas fases como de fases previamente identificadas).

7. Establecer un conjunto de modelos simples, descriptivos, empíricos, que relacionen las resistencias mecánicas y el grado de reacción de la ceniza, alcalinamente activada, con los porcentajes de fases presentes en cada caso y con la nanoestructura desarrollada por cada gel N-A-S-H en cada momento.
8. Proponer una o varias disposiciones espaciales de los principales elementos formadores de la estructura básica del gel N-A-S-H (Si, Al y Na), en función del tiempo, del grado de polimerización de la sílice soluble en la disolución activadora de partida y de la presencia o no del promotor de la cristalización. Dicha propuesta ha de estar basada en la interpretación de la información obtenida a partir de técnicas espectroscópicas como FTIR y MAS NMR.



### **III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**



### **III.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA**

#### **III.1.1. CENIZA VOLANTE**

##### **III.1.1.1. Caracterización química**

En el presente trabajo se utilizó una ceniza volante tipo F (ASTM C618-03) procedente de la central termoeléctrica de Compostilla (que utiliza carbón de antracita y hulla como combustible). En la Tabla III.1.1.1.1. se muestra la composición química de la ceniza volante utilizada.

**Tabla III.1.1.1.1.** Composición química determinada según la norma UNE 80-230-99 (% en masa).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.F. <sup>a</sup>	R.I. <sup>b</sup>	Total
<b>ceniza volante</b>	53,09	24,80	8,01	2,44	1,94	0,23	0,73	3,78	1,07	3,59	0,32	100,0

(a). P.F. Pérdida al fuego      (b). R.I. Residuo insoluble

La pérdida al fuego se determinó por calcinación de la muestra a 1000°C. El resultado obtenido fue del 3,59% de la masa total, este valor se asocia principalmente a restos de carbón, inquemados. El residuo insoluble en HCl concentrado se determinó de acuerdo con la norma UNE 80-225-93. El valor obtenido fue del 0,32% en masa.

Adicionalmente se determinó el porcentaje de sílice reactiva de la ceniza volante siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 80-225-93, obteniéndose un valor del 50,44% en masa. También se halló el contenido de fase vítrea en la fracción de partículas de la ceniza volante <45 µm. Para ello se realizó un ataque con HF 1% en frío durante 6 horas [1]. Este tipo de tratamiento disuelve la fase vítrea de la ceniza pero no las fases cristalinas (cuarzo, mullita, magnetita...). El valor obtenido fue del 61,70%. Ambos valores (contenido de sílice reactiva y de fase vítrea) nos dan una idea de la

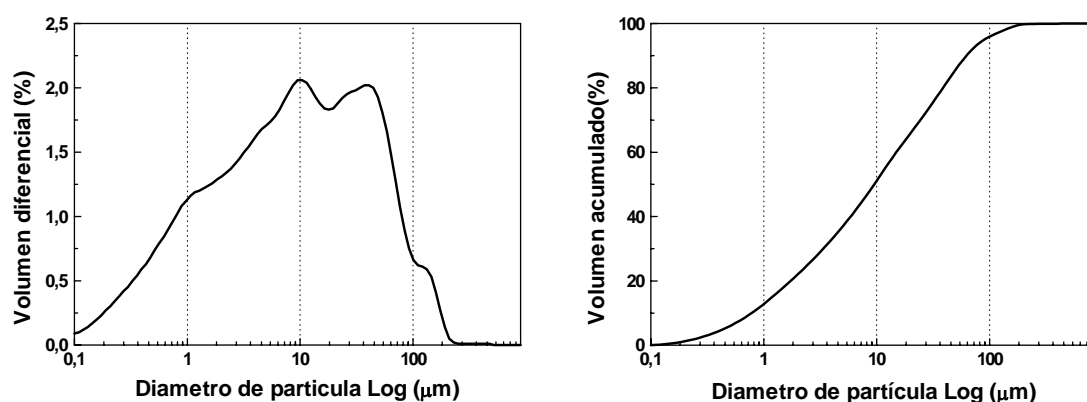
capacidad de la ceniza para ser activada alcalinamente. Cuanto mayor sean estos valores, mayor será su reactividad [2].

### III.1.1.2. Caracterización física

La superficie específica y la distribución de tamaño de partículas son características físicas de la ceniza volante que afectan notablemente a su reactividad.

La superficie específica se determinó mediante el método BET (adsorción  $N_2$ ). Este método BET se basa en la adsorción de un flujo de  $N_2$  a 76,93K por el material pulverulento, generando información del área superficial y de la porosidad del sólido. Así el resultado obtenido para la superficie específica de la ceniza de Compostilla utiliza en este trabajo fue de  $1336 \text{ m}^2/\text{Kg}$ .

La distribución de tamaño de partículas se determinó tanto por granulometría láser como por batería de tamices. En la Figura III.1.1.2.1. se presenta la distribución de tamaño de partícula y el porcentaje acumulativo de ceniza obtenido al realizar el análisis granulométrico por difracción de Rayos láser. De esta figura se deduce que la distribución granulométrica de la ceniza presenta un perfil bimodal con máximos en  $9,6 \mu\text{m}$  y  $40,3 \mu\text{m}$ , indicativo de que se trata de una ceniza muy fina (un gran porcentaje de partículas con un tamaño  $<45 \mu\text{m}$ ).



*Figura III.1.1.2.1. Distribución granulométrica obtenida por difracción de Rayos láser.*

En la Tabla III.1.1.2.1. se muestra el porcentaje de ceniza volante retenida en diferentes tamices, con diferente tamaño de luz de malla. De estos datos se deduce que un 92% de las partículas de la ceniza tienen un tamaño inferior a las 45  $\mu\text{m}$  y aproximadamente el 50% de las partículas tienen un tamaño menor que 10  $\mu\text{m}$  (ceniza muy fina [2]).

**Tabla III.1.1.2.1. Distribución de tamaño de partículas de la ceniza volante por tamizado.**

	Luz de malla de tamices							
	210 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$	90 $\mu\text{m}$	45 $\mu\text{m}$	<45 $\mu\text{m}$	Total	>45 $\mu\text{m}$	<45 $\mu\text{m}$
<b>ceniza volante</b>	0,3	1,3	0,9	5,2	92	99,7	7,7	92

En definitiva por ambos métodos de caracterización se obtienen resultados similares, es decir que la ceniza volante de Compostilla presenta unas condiciones de superficie específica y distribución de tamaño de partículas adecuadas para ser utilizada en los procesos de activación alcalina, ya que la finura confiere a la ceniza una gran reactividad, lo que en parte explicará que el material obtenido tras la activación alcalina presente un buen desarrollo mecánico.

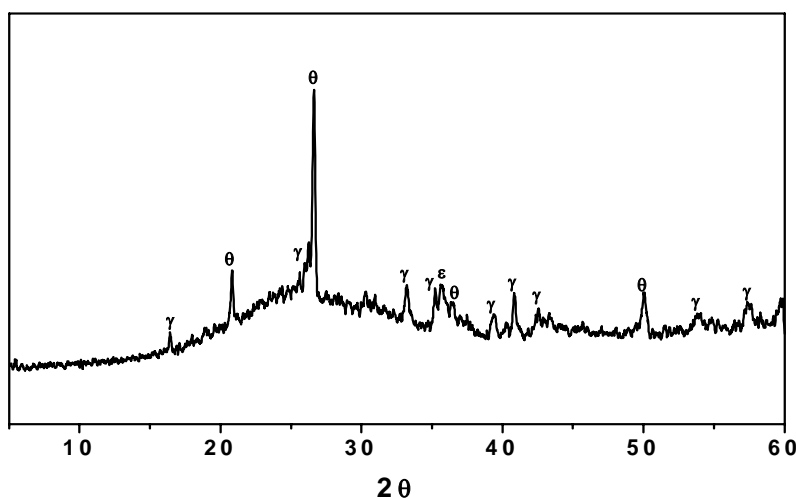
#### **III.1.1.3. Caracterización mineralógica y microestructural**

##### **III.1.1.3.1. Difracción de Rayos X (XRD) aplicando el método Rietveld**

En la Figura III.1.1.3.1.1., se presenta el difractograma de la ceniza volante de Compostilla. Como puede observarse la ceniza es un material fundamentalmente vítreo (ver halo registrado entre  $2\theta = 20-35^\circ$ ) pero también está constituido por una serie de fases cristalinas minoritarias como son el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ , JCPDS 05-0492), la mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , JCPDS 15-0776) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , JCPDS 19-0629).

Para cuantificar las distintas fases minerales presentes en el material, incluyendo la fracción vítrea, se aplicó el método Rietveld [3]. En la Tabla III.1.1.3.1.1. se presentan los resultados obtenidos de la cuantificación de las diferentes fases minerales (incluyendo la fracción vítrea obtenida por diferencia). Según estos datos la ceniza volante de Compostilla tendría un contenido de cuarzo  $\approx 8,2\%$ , de mullita  $\approx 7,0\%$  y un

contenido en fase vítrea del 83,4%, valor algo superior al determinado por el ataque químico con HF (ver apartado III.2.3.1.).



**Figura III.1.1.3.1.1.** Difractograma de la ceniza volante.

Leyenda:  $\theta$ : cuarzo,  $\gamma$ : mullita,  $\varepsilon$ : magnetita

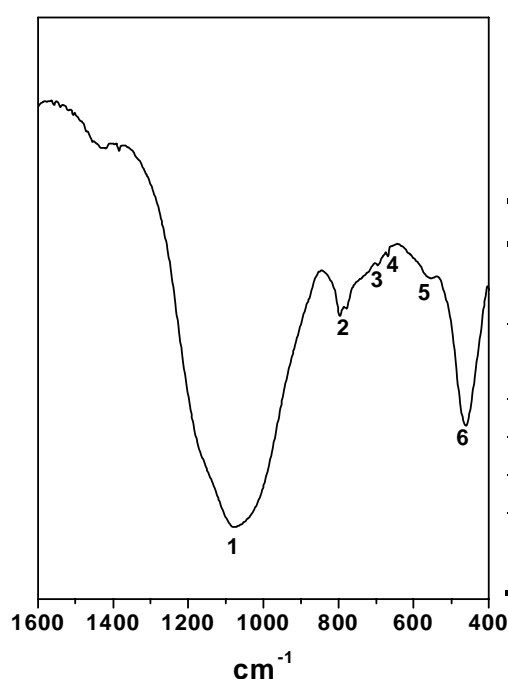
**Tabla III.1.1.3.1.1.** Cuantificación de fases en la ceniza volante de Compostilla por DPRX Rietveld.

	Cuarzo (%)	Mullita (%)	Magnetita (%)	Vítreo (%)
<b>ceniza volante</b>	8,2	7,0	1,4	83,4

### III.1.1.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura III.1.1.3.2.1., se presenta el espectro FTIR de la ceniza volante de Compostilla y en la Tabla III.1.1.3.2.1. se da la posición y asignación de las principales bandas que forman el espectro. Dicho espectro presenta dos bandas anchas e intensas (nº 1 y nº 6) características de las vibraciones internas de los tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$ ). Una presenta el máximo en torno a los  $1078 \text{ cm}^{-1}$  y se asocia a las vibraciones  $\nu_3$  de tensión asimétrica de los enlaces T-O (banda que nos da información sobre el grado de cristalinidad del material); y la otra, centrada hacia  $460 \text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con las vibraciones internas  $\nu_4$  de deformación de los enlaces T-O-T.

La presencia de cuarzo en la ceniza volante genera en el espectro IR una serie de bandas situadas a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $1084\text{ cm}^{-1}$ ,  $796\text{-}778\text{ cm}^{-1}$  (banda doble),  $697\text{ cm}^{-1}$ ,  $668\text{ cm}^{-1}$ ,  $522\text{ cm}^{-1}$  y  $460\text{ cm}^{-1}$  [4]. La presencia de mullita por otra parte da lugar a un conjunto de bandas hacia  $1180\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$  y hacia  $560\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  (banda asociada al aluminio octaédrico presente en la mullita) [5,6]. Como puede deducirse de estos datos en la zona donde aparece la banda de vibración de tensión asimétrica de los enlaces T-O (zona entre  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ), se produce un solapamiento entre las bandas debidas al cuarzo, la mullita y la fase vítrea de la ceniza, lo que da como resultado la banda ancha e intensa anteriormente descrita.



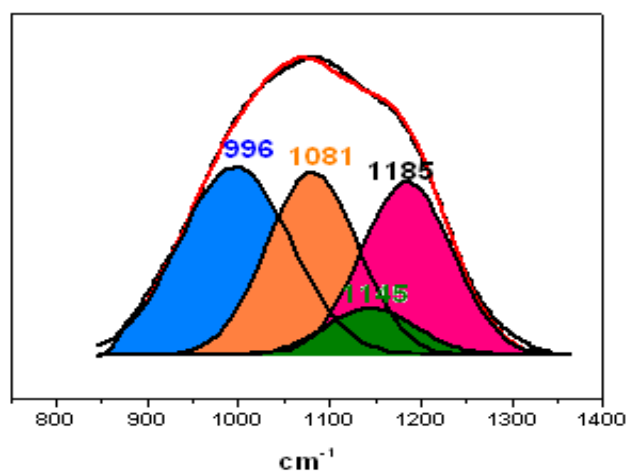
**Tabla III.1.1.3.2.1.** Posición y asignación de las principales bandas que forman el espectro.

Banda	$\text{cm}^{-1}$	Asignación
1	1078	$\nu_3$ , Tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si o Al)
2	796 y 778	Banda doble del cuarzo
3	697	Banda del cuarzo
4	668	Banda del cuarzo
5	560	Banda de la mullita
6	460	$\nu_4$ , Banda de deformación O-Si-O, tetraedros $\text{TO}_4$

**Figura III.1.1.3.2.1.** Espectro de infrarrojo de la ceniza volante de Compostilla.

Con el fin de profundizar en el conocimiento de la nanoestructura del material objeto de estudio se decidió hacer una investigación más pormenorizada de la región  $1400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ . Para realizar la identificación de las fases que contribuyen a conformar esta banda se llevó a cabo una deconvolución de la misma, utilizando un programa informático que se basa en ajustar adecuadamente la curva teórica (superposición de los picos que la componen) con el espectro original. El coeficiente de regresión ( $r^2$ ) nos indica la bondad del ajuste (el ajuste se considera óptimo cuando el valor del coeficiente de regresión es 1).

Con este estudio se observó que dicha banda del espectro de la ceniza volante estaba compuesta por la suma de cuatro señales, que aparecen en las siguientes posiciones:  $996\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  y  $1185\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura III.1.1.3.2.2.). Las componentes que aparecen a  $996\text{ cm}^{-1}$ , a  $1081\text{ cm}^{-1}$  y a  $1185\text{ cm}^{-1}$  se asignan respectivamente a la fase vítrea de la ceniza, al cuarzo y a la mullita y finalmente la componente que aparece a  $1145\text{ cm}^{-1}$  se asocia tanto al cuarzo como a la mullita [7].

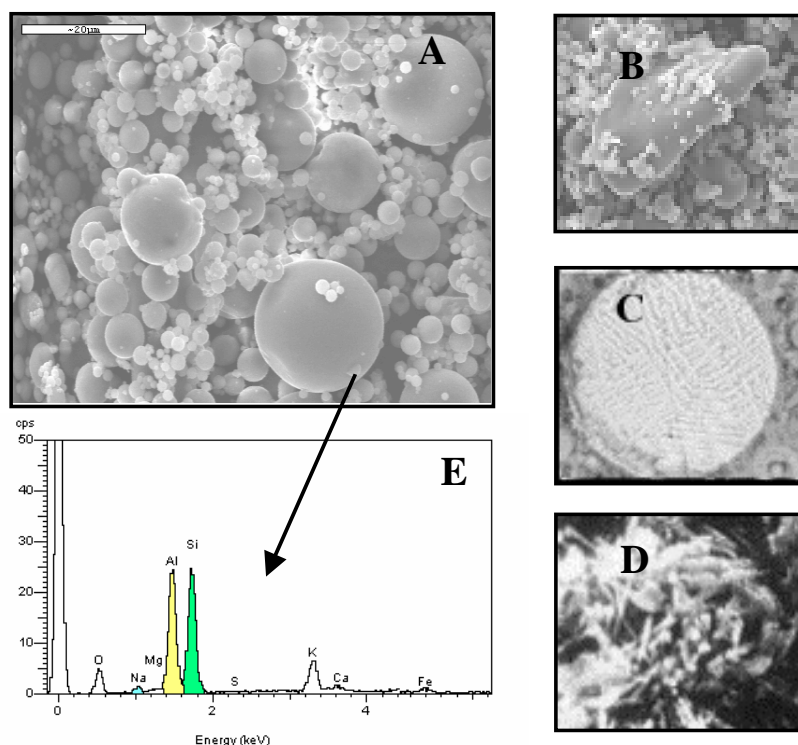


**Figura III.1.1.3.2.2..** Deconvolución de la banda asociada a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces T-O de la ceniza original.

#### III.1.1.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDX)

En la Figura III.1.1.3.3.1., se presenta un detalle sobre la microestructura y el microanálisis de la ceniza volante de Compostilla. La micrografía muestra que la ceniza volante está principalmente constituida por esferas huecas o compactas de diferentes tamaños, pero con una textura lisa y regular. A menudo, en las superficies de las esferas existen depósitos sólidos o pequeños cristales que generalmente suelen ser sulfatos, minerales de hierro (crecimientos dendríticos, Figura III.1.1.3.3.1.C.), etc. Otras fases cristalinas minoritarias observadas también por XRD son el cuarzo (Figura III.1.1.3.3.1.B.) y la mullita (forma de agujas, Figura III.1.1.3.3.1.D.). Los datos obtenidos por EDX (Figura III.1.1.3.3.1.E.) muestran que la ceniza tiene un valor promedio de la relación Si/Al igual a 1,18 y un valor promedio de la relación Na/Al igual a 0,13.





**Figura III.1.1.3.3.1.** (A) Micrografía de la ceniza original, (B) micrografía de un cristal de cuarzo, (C) micrografía de un mineral de hierro, (D) micrografía de la mullita y (E) microanálisis de la ceniza original.

#### III.1.1.3.4. Resonancia magnética nuclear (NMR)

En la Figura III.1.1.3.4.1., se presenta el espectro del  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante de Compostilla. Dicho espectro se caracteriza por poseer un perfil muy ancho, y poco definido indicativo de la distribución heterogénea de los átomos de silicio en este tipo de material. La deconvolución de este espectro revela la presencia de ocho componentes fundamentales. Los picos detectados a -80, -84, -95, -100, -104 y  $-109 \pm 1$  ppm se asocian mayoritariamente a la fase vítrea que forma parte del material [3]. Mientras que el pico de -91 ppm, se asigna mayoritariamente a unidades  $\text{Q}^3(3\text{Al})\text{Si}$  de la mullita presente en la ceniza volante [8,9]. Finalmente, los picos que aparecen a valores mayores de -108 ppm se atribuyen mayoritariamente a la presencia de diferentes formas cristalinas de la sílice (señales  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ ) [10]. En la Tabla III.1.1.3.4.1. se muestran los resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de la ceniza volante asumiendo como criterio de deconvolución la anchura constante de las bandas.

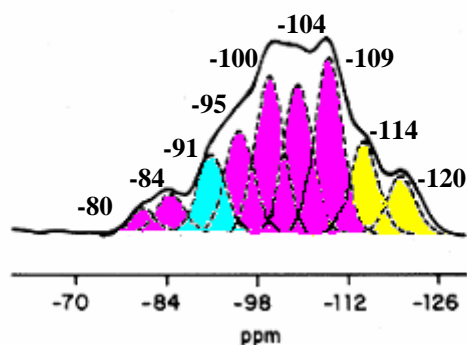


Figura III.1.1.3.4.1. Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza original

Tabla III.1.1.3.4.1. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza original

ceniza volante	-78/ -80	-84	-88/ -89	-93/ -95	-99/ -100	-104	-108	-114	-118/ -120
Pos. (ppm)	-80.1	-84.5	-90.8	-95.2	-99.8	-104.3	-109.1	-114.5	-120.4
Anchura	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
Integral (%)	2.90	4.56	9.04	11.64	17.80	17.00	19.93	10.50	6.63

Según este análisis semi-cuantitativo la ceniza original estaría constituida por un 17,13% de cuarzo, un 9,04% de mullita y un 73,83% de fase vítrea.

En la Figura III.1.1.3.4.2., se presenta el espectro del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original. Este espectro consta de tres componentes anchas, una centrada a +53,0 ppm, asociada con aluminios tetraédricos ( $\text{Al}_\text{T}$ ), otra señal menos definida a +32,3 ppm, adscrita a aluminios pentaédricos ( $\text{Al}_\text{P}$ ) y por último, otra pequeña a +1,2 ppm, asociada a aluminios octaédricos ( $\text{Al}_\text{O}$ ). La componente octaédrica se asocia al aluminio octaédrico de la mullita que forma parte de la ceniza original. En la Tabla III.1.1.3.4.2. se muestran los resultados obtenidos en la deconvolución del espectro de  $^{27}\text{Al}$  de la ceniza volante.

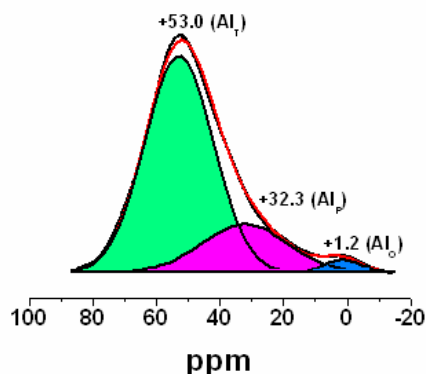


Figura III.1.1.3.4.2. Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original

**Tabla III.1.1.3.4.2.** Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original

ceniza volante	0	+30	+60
Pos. (ppm)	+1.2	+32.3	+53.0
Anchura	11.94	27.0	21.4
Integral (%)	2.48	21.47	76.05

*De los resultados obtenidos de la caracterización de la ceniza volante llama la atención las ligeras discrepancias observadas en torno al contenido de fase vítrea de la ceniza en función de la técnica empleada para llevar a cabo el cálculo.*

*El contenido de fase vítrea determinado por el ataque con HF 1% (61,70%) es menor que el obtenido con el método Rietveld (83,40%, ver Tabla III.1.1.3.1.1.) o por resonancia magnética nuclear (73,83%). Estas diferencias se pueden asociar a distintos factores:*

*a) Estudios recientes [11] muestran que el ataque con HF 1% no disuelve totalmente el constituyente vítreo de la ceniza, por lo cual este valor puede venir dado por defecto.*

*b) La existencia de una cierta cantidad de mullita o cuarzo en la ceniza en un estado de pobre cristalinidad, que no detecta la XRD. Ello indicaría un exceso de fase vítrea en los datos obtenidos por Rietveld.*

*c) Por otra parte, los porcentajes de las fases cristalinas cuarzo y mullita obtenidos a partir de resonancia magnética nuclear (17,13% y 9,04% respectivamente) son superiores a los determinados mediante Rietveld (8,2% y 7,0% respectivamente). En este sentido hay que enfatizar el hecho de que el análisis por NMR es semi-cuantitativo y por lo tanto hay que considerar la posibilidad de que el área atribuida por esta técnica a estas componentes no pertenezca exclusivamente al cuarzo o a la mullita sino que también se corresponda con una parte de la fase vítrea.*

*Así en lo que respecta a las discrepancias observadas entre los tres métodos utilizados se quiere hacer constar que en el momento de redactar esta memoria no se está en condiciones de afirmar cual de ellos se sitúa más cerca de la realidad; como se*

*verá a lo largo del trabajo en unas ocasiones los resultados de la activación alcalina de la ceniza (tiempos largos de reacción) podrían relacionarse con contenidos muy altos de fase vítrea (como se observa por Rietveld) y en otras (tiempos cortos de reacción) con contenidos algo inferiores (caso del ataque con HF).*

*Finalmente e independientemente de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas, se puede concluir que la ceniza volante de Compostilla utilizada en el presente trabajo de investigación reúne las condiciones necesarias según la bibliografía [2] para poder ser activada alcalinamente con garantías de producir un material cementante de buena calidad:*

- *CaO <8% y Fe<sub>2</sub>O <14%*
- *Contenido SiO<sub>2</sub> reactiva >40%*
- *Contenido en fase vítrea >50%*
- *Superficie específica determinada por BET >900 m<sup>2</sup>/kg*
- *% de partículas con un tamaño de partícula inferior a las 45 µm >75%*

#### III.1.2. DISOLUCIONES ACTIVADORAS

Durante el desarrollo experimental de esta investigación la ceniza volante de Compostilla fue activada con una serie de disoluciones alcalinas, que tienen la característica común de mantener prácticamente constante el contenido de óxido de sodio (≈8%) pero que se diferencian entre sí en el contenido de sílice. Los productos usados para preparar la disolución activadora fueron reactivos de laboratorio: NaOH en forma de lentejas Panreac S.A. –ACS –ISO de pureza del 98% y silicato sódico de densidad 1,38 g/cc y composición de 8,2% Na<sub>2</sub>O, 27,0% SiO<sub>2</sub> y 64,8% H<sub>2</sub>O. En la Tabla III.1.2.1. se detalla la composición química fundamental de cada disolución. En dicha tabla se puede observar la variación en el contenido de sílice así como la variación en el contenido de agua.

**Tabla III.1.2.1.** Composición química fundamental y propiedades de las disoluciones de trabajo.

DISOLUCIONES	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% DE ÓXIDOS)			MÓDULO SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	pH <sup>a</sup>	ρ <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	[OH] <sup>c</sup> (M)
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
N	7,81	0	92,19	0	13,93	1,27	7,6
W15	8,41	1,62	89,97	0,19	13,83	1,35	8,6
W50	7,84	5,40	86,76	0,69	13,81	1,43	8,5
W84	7,72	9,07	83,21	1,17	14,04	1,57	9,3

(a). Alcalinidad medida con pHmetro (Metrohm)

(b). Densidad medida con picnómetro

(c). Valoración con HCl

La disolución **N** es aquella en la que se emplea como disolución activadora únicamente hidróxido sódico 8M. Las otras disoluciones activadoras: **W15**, **W50** y **W84** son las que contienen un 15%, un 50% y un 84% de silicato sódico (nombrado también waterglass) respectivamente, y el resto es un contenido de hidróxido sódico en concentraciones 10M y 13,5M para las disoluciones **W15** y **W50** y un 16% en masa de lentejas de NaOH para la disolución **W84**.

Estos porcentajes de silicato sódico y estas concentraciones de hidróxido sódico se eligen con el propósito de que todas las disoluciones activadoras mantengan un porcentaje de Na<sub>2</sub>O prácticamente constante.

#### **III.1.2.1. Caracterización de las especies químicas en disolución**

Tal y como se indica en el apartado anterior en el presente trabajo de investigación se utilizaron cuatro disoluciones **N**, **W15**, **W50** y **W84**. Las tres últimas se caracterizan por presentar silicatos solubles en su composición. Se sabe que el grado de polimerización de los silicatos varía en función de su concentración y del módulo SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O [10,12-16]. Por ello, se realizó una caracterización exhaustiva de todas las disoluciones empleadas, especialmente de las que contienen sílice soluble (**W15**, **W50** y **W84**), así como de la disolución original de silicato sódico utilizada para su preparación (**W100**). Estos estudios se realizaron por FTIR y NMR, los principales resultados obtenidos se muestran a continuación.

#### III.1.2.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de IR de las cuatro disoluciones activadoras empleadas en esta investigación así como el del reactivo usado para la preparación de dichas disoluciones se presentan en la Figura III.1.2.1.1.1. En la Tabla III.1.2.1.1.1. se da cuenta de las principales asignaciones llevadas a cabo sobre dichos espectros.

Los espectros de IR se representan en dos gráficas. El rango de la primera va desde  $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , donde se observan las bandas de vibración del agua y de los grupos hidroxilo; el rango de la segunda gráfica está comprendido entre  $1700$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , donde se localiza el resto de las bandas de vibración de los distintos grupos que constituyen las disoluciones.

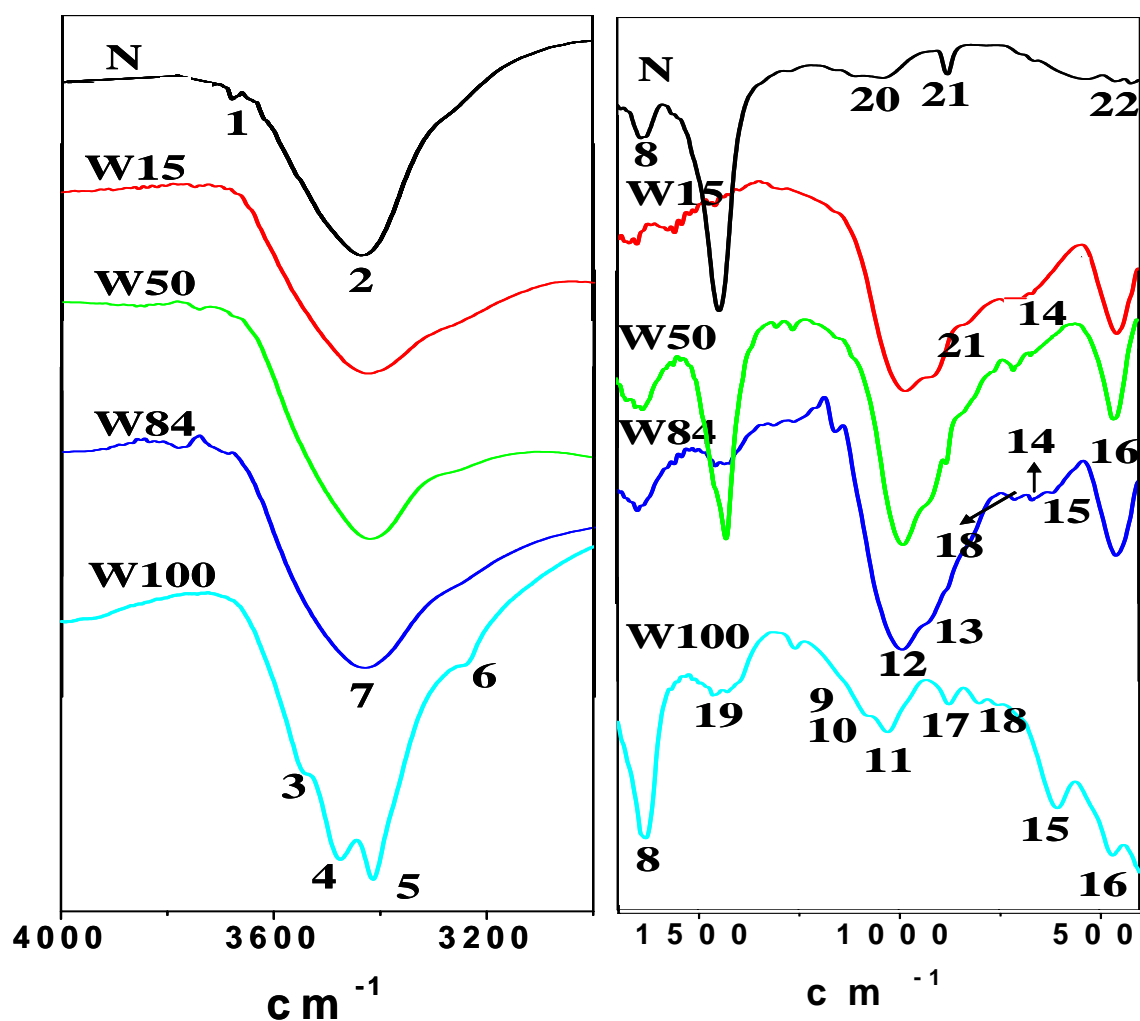
La zona del espectro de IR que va desde  $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  está constituida por vibraciones de tensión del agua y del grupo hidroxilo.

- En el espectro de la disolución **N** ( $0\%$   $\text{SiO}_2$ ) se observan dos bandas, la primera banda ( $n^\circ 1$ ) a  $3678\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a la vibración de tensión de los enlaces OH del grupo hidroxilo (NaOH) [17,18] y una segunda banda en torno a  $3428\text{ cm}^{-1}$  ( $n^\circ 2$ ), asociada a las vibraciones de tensión asimétrica del agua de la disolución.

- El espectro de IR de la disolución de silicato sódico original (reactivo **W100** utilizado para preparar las disoluciones de trabajo) presenta cuatro bandas respectivamente situadas a  $3543$ ,  $3475$ ,  $3413$  y  $3237\text{ cm}^{-1}$ . La primera banda ( $n^\circ 3$ ) se corresponde con las vibraciones de tensión asimétrica del agua. Mientras que las dos siguientes ( $n^\circ 4$  y  $5$ ) se asignan a las vibraciones de tensión simétrica del agua. La última banda ( $n^\circ 6$ ) se asocia al primer sobretono de la banda de deformación del agua [19].

- En los espectros de las disoluciones **W15**, **W50** y **W84** se observa que estas bandas desaparecen obteniéndose una única banda ancha centrada hacia  $3423\text{ cm}^{-1}$  ( $n^\circ 7$ ). Esta banda se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica del agua. Una posible explicación de este comportamiento es que esta banda de  $3423\text{ cm}^{-1}$  del agua está compuesta por el solapamiento de las tres vibraciones (el primer sobretono de la banda

de deformación del agua, la tensión asimétrica y la tensión simétrica del agua), vibraciones que son indistinguibles en el espectro IR del agua líquida [20] porque las intensidades relativas de estas bandas pueden cambiar cuando las moléculas de agua interactúan con el silicato sódico a través de los enlaces de hidrógeno [19]. Es decir, en estas disoluciones la cantidad de agua es mayor y por lo tanto mayor será el número de interacciones entre las moléculas de agua y el silicato sódico, lo cual justifica que sólo se observe una única banda ancha.



*Figura III.1.2.1.1.1. Espectros de infrarrojo de las disoluciones activadoras y del silicato sódico (reactivo de partida, W100) con el que se prepararon dichas disoluciones.*

*Tabla III.1.2.1.1.1. Bandas de vibración de los espectros de infrarrojo de las disoluciones activadoras.*

		Banda	Frecuencia cm <sup>-1</sup>	Asignación	Muestra
Vibraciones de OH		1	3678	Tensión de los enlaces OH de los grupos hidroxilo	N
		2	3428	$\nu_1$ , Tensión asimétrica H <sub>2</sub> O	N
		3	3543	Tensión asimétrica H <sub>2</sub> O	W100
		4	3475	Tensión simétrica H <sub>2</sub> O	W100
		5	3413	Tensión simétrica H <sub>2</sub> O	W100
		6	3237	1 <sup>er</sup> sobretono de deformación H <sub>2</sub> O	W100
		7	3423	$\nu_1$ , Tensión asimétrica H <sub>2</sub> O	W15, W50, W84
		8	1638	$\nu_2$ , Deformación H <sub>2</sub> O	W15, W50, W84, W100
Vibraciones silicatos	Internas	9	1169	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O, Q <sup>4</sup>	W100
		10	1110	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O, Q <sup>3</sup> <sub>(4R)</sub>	W100
		11	1033	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O, Q <sup>2</sup> <sub>(3R)</sub>	W100
		12	988	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O, Q <sup>1</sup> lineal (dímero, trímero, tetrámero)	W15, W50, W84
		13	924	Tensión asimétrica de los enlaces Si-O, Q <sup>0</sup> (monómero)	W15, W50, W84
		14	667	Tensión simétrica de los enlaces Si-O	W15, W50, W84
		15	610	Deformación de los enlaces Si-O-Si	W84, W100
		16	467	Deformación de los enlaces $\text{O-Si-O}^-$	W15, W50, W84, W100
	Externas	17	753	Tensión simétrica de los enlaces Si-O, característica de anillos	W100
		18	712	Tensión simétrica de los enlaces Si-O, característica de anillos	W50, W84, W100
Vibraciones carbonatos		19	1450	$\nu_3$ , Tensión asimétrica CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N, W15, W50, W84, W100
		20	1064	$\nu_1$ , Tensión simétrica CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N
		21	873	$\nu_2$ , Deformación CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N, W15, W50, W84
		22	470 y 421	$\nu_4$ , Deformación CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	N

La zona del espectro de IR comprendida entre **1700 y 400 cm<sup>-1</sup>** está constituida fundamentalmente por las vibraciones de los grupos silicato y carbonato, aunque en esta región se detecta también una banda en 1638 cm<sup>-1</sup> (nº 8) en todas las disoluciones, asignada a las vibraciones de deformación del agua.



Si nos centramos en la asignación de las vibraciones de los *grupos silicato*, la primera evidencia es que en el espectro de la disolución **N** no se observa ninguna banda de estas características ya que esta disolución no contiene sílice. Sin embargo en los espectros de las disoluciones **W15**, **W50**, **W84** y **W100** se puede observar la presencia de bandas asociadas a los dos tipos de vibraciones que pueden presentar los tetraedros  $\text{SiO}_4$ : vibraciones internas y vibraciones externas.

En lo que respecta a las vibraciones internas podemos distinguir tres grupos de bandas.

a) El primer grupo de bandas se localiza en el rango de frecuencias de  $1169\text{ cm}^{-1}$  a  $924\text{ cm}^{-1}$  y se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O, que varía de posición en función de la disolución empleada:

El reactivo de partida, **W100** (relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,29$ ), presenta un triplete a  $1169\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$  y  $1033\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las unidades  $Q^4$  (nº 9),  $Q^3_{(4R)}$  (nº 10),  $Q^2_{(3R)}$  (nº 11) respectivamente [21]. A medida que a dicha disolución de partida se le añade hidróxido sódico (la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  disminuye), el grado de polimerización de los silicatos solubles presentes en la disolución disminuye y la posición de la banda de tensión asimétrica se desplaza a frecuencias menores. Por ello, los espectros de las disoluciones **W15**, **W50** y **W84** presentan dos bandas una a  $988\text{ cm}^{-1}$  (nº 12) y otra a  $924\text{ cm}^{-1}$  (nº 13). Estas bandas de IR se pueden asignar a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O de unidades  $Q^1$  lineales (dímeros, trímeros, tetrámeros) y  $Q^0$  (monómeros) respectivamente.

b) Con respecto al segundo grupo de bandas (ver espectros de las disoluciones **W15**, **W50** y **W84**) hay que decir que está constituido por una banda situada en  $667\text{ cm}^{-1}$  (nº 14). Asociada a las vibraciones internas de tensión simétrica de los enlaces Si-O.

c) El tercer grupo de bandas se localiza en el rango de frecuencias entre  $610\text{ cm}^{-1}$  y  $467\text{ cm}^{-1}$ . Dicho grupo se asigna a las vibraciones internas de deformación de los enlaces Si-O-Si.

Los espectros de las disoluciones **W100** y **W84** presentan una banda a  $610\text{ cm}^{-1}$  (nº 15) correspondiente a la deformación de los enlaces Si-O-Si [22].

La banda en torno a  $467\text{ cm}^{-1}$  (nº 16) que se observa en todos los espectros se asocia a la deformación de los enlaces terminales  $\text{O-Si-O}^-$  [23].

En lo que respecta a las vibraciones externas podemos distinguir dos bandas importantes ( $753$  y  $712\text{ cm}^{-1}$ ) en los espectros de las disoluciones **W100**, **W84** y **W50**. El grado de polimerización de la sílice soluble de estas disoluciones es mayor y por lo tanto los silicatos pueden formar anillos.

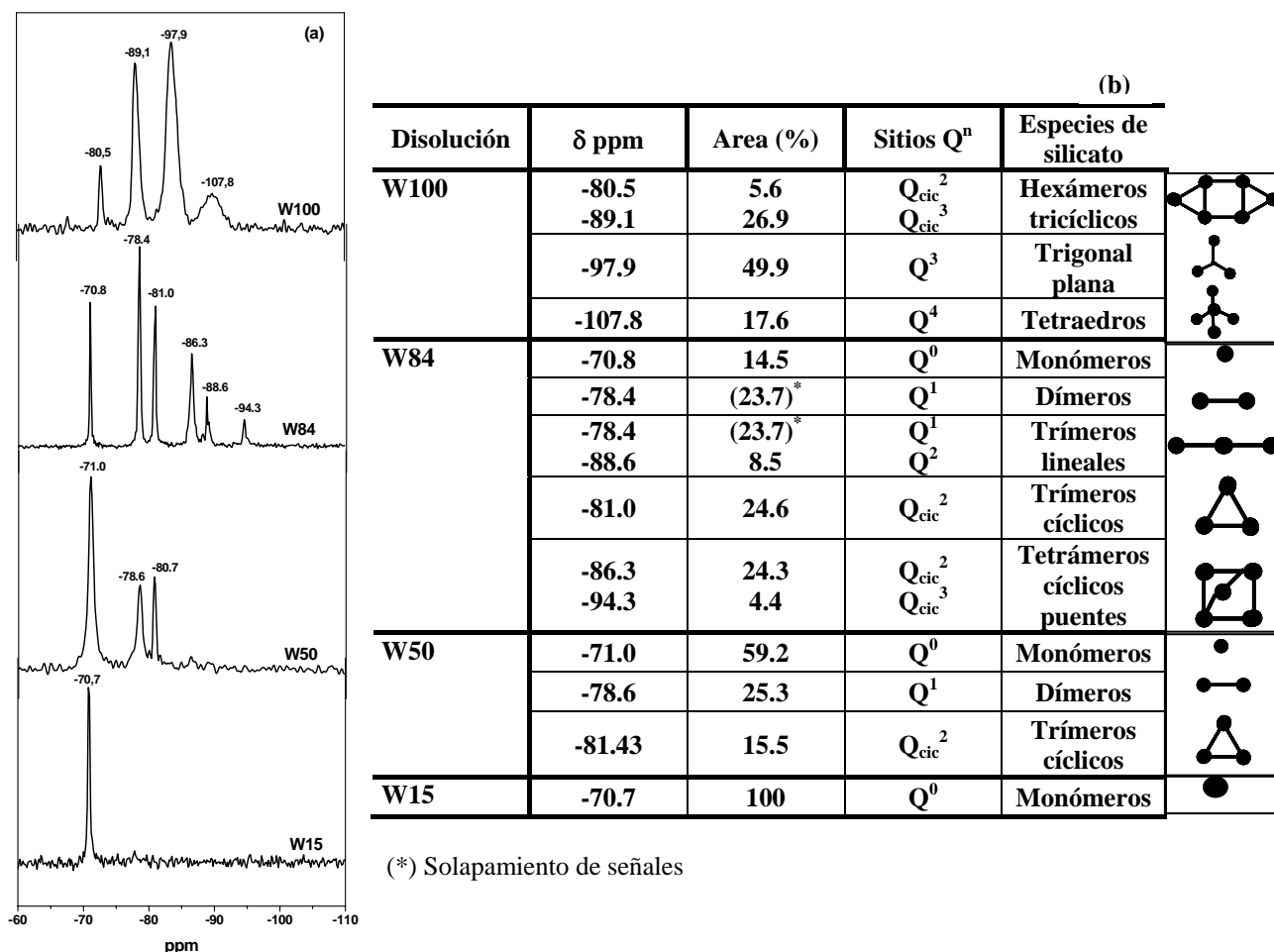
Únicamente en el espectro de la disolución **W100** se detecta una banda a  $753\text{ cm}^{-1}$  (nº 17) correspondiente a las vibraciones externas de tensión simétrica de los enlaces Si-O en anillos. La otra banda aparece a  $712\text{ cm}^{-1}$  (nº 18) en las tres disoluciones, asociada también a las vibraciones externas de tensión simétrica de los enlaces Si-O en anillos. Las bandas de vibraciones que aparecen a frecuencias mayores de  $700\text{ cm}^{-1}$  se asocian a anillos de 3 unidades [24,25].

Finalmente, hay que destacar la presencia de grupos carbonato en todas las disoluciones. Se cree que estos carbonatos de sodio se forman como consecuencia del proceso seguido en la manipulación de las muestras, previamente al registro de los espectros. En la disolución activadora **N** estas bandas de carbonatos se manifiestan más nítidamente, ya que como no contiene silicatos no se produce solapamiento entre las bandas de vibración de estos grupos con las bandas de los carbonatos. Esta serie de bandas se localizan a  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1064\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$ ,  $470\text{ cm}^{-1}$  y  $425\text{ cm}^{-1}$  [26,27]. Así la primera banda (nº 19) se asocia a las vibraciones de tensión asimétrica del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , la segunda banda (nº 20) corresponde a las vibraciones de tensión simétrica del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ , la tercera banda (nº 21) y el doblete que aparece a  $470$  y  $425\text{ cm}^{-1}$  (nº 22) se asignan a las vibraciones de deformación del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### III.1.2.1.2. Resonancia magnética nuclear (NMR)

En la Figura III.1.2.1.2.1.(a). se presentan los espectros de MAS NMR del  $^{29}\text{Si}$  de las disoluciones (**W15**, **W50** y **W84**) descritas en la Tabla III.1.2.1.2.1., así como el espectro de MAS NMR del  $^{29}\text{Si}$  de la disolución de silicato sódico (**W100**, reactivo de laboratorio) usada para la preparación de las disoluciones activadoras. Las unidades de los silicatos son referidas como  $\text{Q}^n$ , donde n indica el nº de enlaces siloxano [12].

En el espectro de la disolución **W15** se observa un único pico a  $-70,7$  ppm que se asocia a la presencia de unidades  $\text{Q}^0$  (monómeros) [10]. El espectro de la disolución **W50** presenta tres picos, uno más intenso a  $-71,0$  ppm y otros dos a  $-78,6$  y  $-80,7$  que se asignan respectivamente a unidades  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$  (dímeros) y  $\text{Q}^2_{\text{cic}}$  (trímeros cíclicos) [10]. Los seis picos observados en el espectro de la disolución **W84**, en las posiciones de  $-70,8$ ,  $-78,4$ ,  $-81,0$ ,  $-86,3$ ,  $-88,6$  y  $-94,3$  ppm, son indicativos de una intensa polimerización de los tetraedros de silicio. De acuerdo con la bibliografía de los silicatos de sodio [10,13-15,28], estas señales pueden asignarse a la presencia de monómeros, dímeros, trímeros lineales y tetrámeros cíclicos puente, ver Figura III.1.2.1.2.1.(b).. Finalmente, el espectro de la disolución **W100** presenta tres picos agudos a  $-80,5$ ,  $-89,1$  y  $-97,9$  ppm que se corresponden a unidades  $\text{Q}^2_{\text{cic}}$ ,  $\text{Q}^3_{\text{cic}}$  y  $\text{Q}^3$  respectivamente y un pico ancho a  $-107,8$  ppm, característico de las unidades  $\text{Q}^4$ . Estos datos muestran que para una concentración similar de  $\text{Na}_2\text{O}$  (ver Tabla III.1.2.1.2.1.), el aumento de la concentración de iones silicato da lugar a un aumento en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  lo cual provoca una mayor polimerización de las unidades de silicato presentes en la disolución [10], datos que corroboran los obtenidos por FTIR donde se observa un desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces Si-O a frecuencias mayores, el grado de polimerización de los silicatos solubles presentes en la disolución aumenta.



**Figura III.1.2.1.2.1.** (a) Espectros de MAS NMR del  $^{29}\text{Si}$  de las disoluciones activadoras y del silicato sódico con el que se prepara dichas disoluciones. (b) Desplazamiento químico del  $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta$ , de los aniones silicato en estas disoluciones, identificados según la bibliografía [10,13].

Un estudio exhaustivo por FTIR y NMR de las disoluciones activadoras empleadas en esta investigación ha demostrado que la variación del modulo  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de dichas disoluciones implica la modificación del grado de polimerización de las especies químicas en disolución. Así, en la disolución W15 con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,19$  la sílice está esencialmente en forma de monómeros; a medida que aumenta la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  en la disolución (0,69 y 1,17 para las disoluciones W50 y W84 respectivamente), aumenta el grado de polimerización. Este hecho es una consecuencia de la fuerte influencia que tiene la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y en menor extensión la concentración de  $\text{SiO}_2$  en la conectividad de los átomos de silicio. McCormick [29,30] estudió el efecto de la relación de silicato,  $R = [\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ , en la conectividad de los

*átomos de silicio y concluyó que un incremento en la relación de silicato implica una mayor conectividad entre los átomos de silicio. Por lo tanto, de una manera análoga, cuando en estos sistemas se incrementa la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , aumenta el grado de polimerización. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Bass [21] quien observó que en función de la dilución de las disoluciones de silicato se formaban unas especies u otras de manera que a relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  altas predominan las especies tridimensionales de gran tamaño y las poliméricas. Mientras que a relaciones intermedias predominan las especies tridimensionales de pequeño tamaño y las cíclicas planas. Finalmente a relaciones bajas, predominan los pequeños aniones (monómeros).*

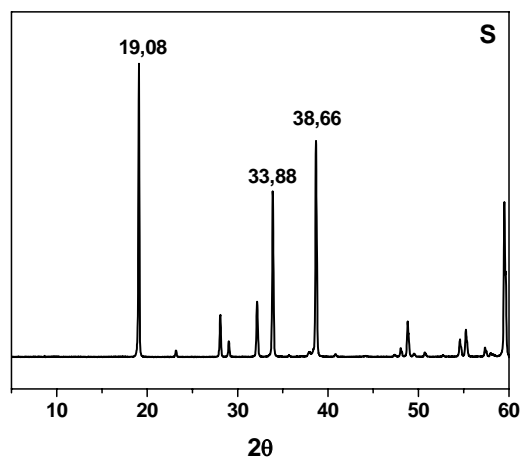
#### III.1.3. PROMOTORES DE LA ACTIVACIÓN

En la segunda parte de esta investigación nuestras mezclas de trabajo fueron dopadas con un producto para estudiar si éste podía tener un efecto promotor en las reacciones de activación, es decir, para investigar si la adición de una pequeña cantidad de oxianiones del grupo VIA tenía capacidad de reducir el tiempo de síntesis de los productos de reacción. El promotor de la reacción de activación empleado fue: sulfato sódico (S), reactivo de laboratorio:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Panreac S.A. PA-ACS-ISO. La cantidad incorporada a la mezcla fue un 2,5% en masa con respecto al contenido de ceniza en todos los casos. El promotor se añade en estado sólido a la disolución y una vez disuelto se incorpora a la ceniza volante.

##### **III.1.3.1. Caracterización mineralógica y microestructural**

###### **III.1.3.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)**

Se procedió a realizar una caracterización mineralógica del reactivo usado para confirmar que no contenían impurezas y para conocer los picos más intensos de difracción, característicos del promotor que permitiría identificarlo posteriormente en los productos de reacción, en el caso de que no reaccionase. En la Figura III.1.3.1.1.1. se presenta el difractograma del promotor: sulfato sódico (S). Se observa que los picos de difracción más representativos del sulfato sódico aparecen a  $2\theta = 19,08, 33,88$  y  $38,66$  (JCPDS 74-2036).

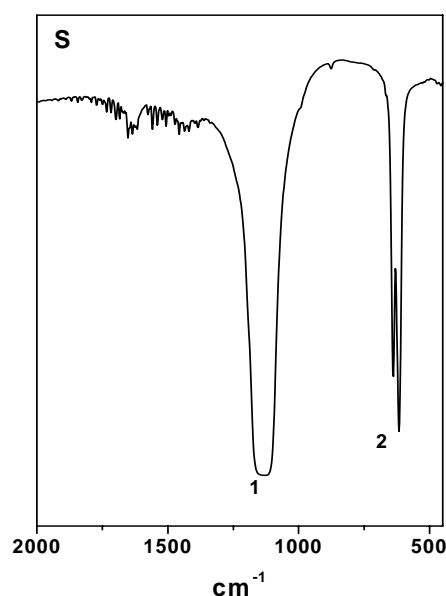


**Figura III.1.3.1.1.1.** Difractograma del promotor puro: sulfato sódico (S) .

### III.1.3.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados obtenidos al caracterizar el promotor puro, sulfato sódico (S), por espectroscopía infrarroja se presentan respectivamente en las Figuras III.1.3.1.2.1.. La asignación de las bandas de vibración de este promotor se presenta en la Tabla III.1.3.1.2.1..

El espectro de IR del sulfato sódico presenta dos bandas de vibración. Una banda ancha que aparece en torno a  $1138\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces S-O y un doblete ( $639$  y  $618\text{ cm}^{-1}$ ) asignado a las vibraciones de deformación de los enlaces S-O [4,26,27].



**Figura III.1.3.2.** Espectros de infrarrojo del sulfato sódico (S) .

*Tabla III.1.3.1.2.1. Asignación de las bandas de infrarrojo del sulfato sódico.*

Banda	cm <sup>-1</sup>	Asignación
1	1138	v <sub>3</sub> , Tensión asimétrica de los enlaces S-O
2	639 y 618	v <sub>4</sub> (doblete) Deformación de los enlaces S-O

## III.2. METODOLOGÍA DE TRABAJO

### III.2.1. ELABORACIÓN DE PROBETAS

Para la preparación de probetas prismáticas de pasta (1x1x6 cm), la ceniza se mezcló con las disoluciones activadoras descritas en la Tabla III.1.2.1.. La relación “disolución/ceniza” utilizada fue siempre la misma e igual a 0,4% en masa. Las probetas fueron curadas en una estufa a 85°C a diferentes tiempos: 8 horas, 7 días, 28 días, 60 días, 90 días y 180 días. En todo momento se mantuvieron unas condiciones de humedad >90%. En la Tabla III.2.1.1. se presenta las características de las pastas.

*Tabla III.2.1.1. Características de las pastas de ceniza activadas con las diferentes disoluciones.*

Nombre	Disoluciones	Relación “L/S”	Temperatura de curado	Relaciones teóricas		
				Si/Al	Na/Al	Si/Na
N	N	0,4	85°C	2,14	0,21	10,20
W15	W15	0,4	85°C	2,18	0,23	9,66
W50	W50	0,4	85°C	2,29	0,21	10,85
W84	W84	0,4	85°C	2,38	0,21	11,49

Las probetas de ceniza activada, elaboradas y curadas siguiendo las etapas indicadas anteriormente fueron sometidas a los habituales ensayos de rotura para determinar las resistencias mecánicas (norma EN 196-1 para cementos). Seis probetas prismáticas fueron rotas para el ensayo de flexión y doce probetas para el de compresión.

Parte del material de las probetas fue molido (tamaño <65 µm) y mezclado con un pequeño volumen de acetona para deshidratar el sistema, parar la reacción y así impedir la evolución del material. Posteriormente este material fue caracterizado por XRD, FTIR, NMR, etc. en las condiciones y usando los equipos que se detallan en el apartado III.2.2.



### **III.2.2. APLICACIÓN DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES AL ESTUDIO DE MATERIALES**

#### **III.2.2.1. Determinación de resistencias mecánicas**

Las propiedades mecánicas de las muestras de ceniza activada con las diferentes disoluciones alcalinas se determinaron por rotura de las probetas prismáticas a flexotracción y a compresión en una prensa Ibertest (Autotest –200/10-SW) de acuerdo a la norma EN 196-1.

#### **III.2.2.2. Granulometría de difracción por Rayos láser**

La granulometría de difracción por Rayos láser se utiliza para determinar la distribución de tamaño de partículas de un material. En nuestro caso para la ceniza volante de Compostilla (ver resultados en el apartado III.1.1.2.). Esta técnica consiste en hacer incidir un Rayo láser monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo, portador de la muestra. En este proceso se produce una difracción de la luz que a través de un sistema óptico origina en el detector una figura de difracción (una serie de anillos concéntricos). La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el Rayo láser y su forma depende de los diferentes tamaños de partículas existentes.

El equipo utilizado fue un analizador granulométrico COULTER LS 130, con un rango de medida entre 0,1 y 900  $\mu\text{m}$ . La muestra pulverulenta se encontraba en una suspensión de agua para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre las partículas.

#### **III.2.2.3. Determinación de la superficie específica mediante el método BET**

La determinación de la superficie específica y de la estructura porosa de un sólido se puede realizar a partir de la adsorción de un gas por parte del sólido, mediante el método ideado por Brunauer, Emmet y Teller [31], denominado método BET, que está basado en el modelo cinético de Langmuir en el que la superficie del sólido se considera como un conjunto de puntos de adsorción.

En este caso, el equipo utilizado para determinar la superficie específica de la ceniza volante de Compostilla fue un ASAP 2010 software versión 4.2., siendo el gas utilizado nitrógeno a una temperatura de 76,93K.

#### **III.2.2.4. Difracción de Rayos X (XRD). Cuantificación de fases aplicando el método Rietveld**

La difracción de Rayos X nos permite conocer las fases minerales cristalinas que constituyen un material. Para ello un compuesto es irradiado por un haz de Rayos X monocromático de longitud de onda  $\lambda$ ; los planos cristalográficos del cristal que reflejan la radiación son aquellos que cumplen la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{[Ec. III.2.2.4.1.]}$$

donde  $n$  = n° entero;  $\lambda$  = longitud de onda de Rayos X;  $d$  = espaciado interplanar y  $\theta$  = ángulo de incidencia del Rayo. La radiación reflejada se recoge en un detector proporcional [32].

El difractómetro utilizado fue un PHILIPS PW 1710, que consta de un generador de alta tensión de 4 KW, un tubo de Rayos X con ánodo de Cu, y que trabaja normalmente a 40 KV y 50 mA, con una rendija automática de divergencia, un monocromador de grafito y un cambiador automático de muestras. Para elaborar las pastillas previo a su registro la muestra debe molerse hasta alcanzar un tamaño de grano inferior a 88  $\mu\text{m}$ , de esta manera se asegura que la pastilla formada tenga una superficie perfectamente plana sobre la que incide el haz de Rayos X. El registro se realizó en el intervalo  $2\theta$  comprendido entre 5° y 60°.

La difracción de Rayos X proporciona un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos, ya que cada sustancia cristalina genera un único difractograma dependiendo de su estructura y composición. Por ello la difracción de Rayos X aplicando el método Rietveld permite cuantificar las distintas

fases minerales presentes en un material, incluyendo la fracción amorfa. En este trabajo se empleó el siguiente difractómetro para el análisis cuantitativo de fases:

- Difractómetro Philips X'Pert PRO MPD que utiliza una radiación de  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  (1,5406 Å) y que consta de cargador automático y portamuestras giratorio. El tubo de Rayos X trabajó a 45KV y 35 mA, y la muestra no se gira durante la medida. Las medias se realizaron de 20° a 70° durante 30 minutos.

#### **III.2.2.5. Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material. El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo ( $14.300\text{ cm}^{-1}$ - $10\text{ cm}^{-1}$ ), que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie [33].

El espectrómetro empleado fue un ATI MATTSON GENESIS. Las muestras sólidas se prepararon por el método del comprimido de KBr. En la preparación de las pastillas se utilizó aproximadamente 1,0 mg. de muestra problema y 300 mg. de KBr. Por otra parte, las muestras líquidas se preparan de forma similar a las sólidas: una vez que se prepara la pastilla de KBr se deposita sobre ella una mínima cantidad de la disolución activadora ( $\mu\text{l}$ ). El barrido de frecuencias se realizó en el rango de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , se adquirió con 64 barridos y con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### **III.2.2.6. Microscopía electrónica y espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X(EDX)**

Esta técnica aporta información sobre el desarrollo microestructural del material, especialmente desde el punto de vista morfológico. Esta información se obtiene como consecuencia de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía (20-1500 KV) con una zona determinada de la muestra. En función de los

distintos detectores disponibles para recoger dichas señales, la microscopía electrónica incluye las siguientes variedades: SEM y BSEM.

El análisis composicional del material se logra a través de un análisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX), este método consiste en un detector semiconductor que caracteriza los fotones de Rayos X según sus energías incidentes [33].

#### **III.2.2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JEOL 5400 acoplado a un espectrómetro de dispersión de energías de Rayos X marca OXFORD, sistema ISIS. La distancia de análisis fue de 20 mm y la tensión de 20 KV. Las muestras fueron secadas a vacío y metalizadas con carbón.

#### **III.2.2.6.2. Microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM)**

El microscopio electrónico de electrones retrodifundidos empleado fue un JEOL 5400 acoplado a un analizador de energías dispersivas marca OXFORD, sistema ISIS. La distancia de análisis fue de 20 mm y la tensión de 20 KV. Las muestras fueron embebidas en resina epoxi, cortadas y pulidas. Posteriormente se secan a vacío y se metalizan con carbón.

#### **III.2.2.7. Resonancia magnética nuclear (NMR)**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear permite identificar el entorno local de un átomo, mediante la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de irradiarlos con otro campo secundario más débil y perpendicular al primero [32].

En sólidos la interacción dipolar entre núcleos, el desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares varían con la orientación del cristal. En muestras policristalinas, esta variación produce un ensanchamiento importante de la señal NMR que reduce drásticamente la resolución experimental. Este ensanchamiento disminuye

considerablemente cuando la muestra es girada entorno a un eje inclinado de  $54^{\circ}44'$  con respecto al campo magnético (técnica MAS).

La caracterización de las posiciones ocupadas por los átomos de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  de la ceniza de Compostilla y de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  en los productos de reacción, se realizó mediante MAS NMR. El equipo empleado fue un BRUKER, modelo AVANCE-400. Las condiciones de registro para los diferentes núcleos estudiados fueron:

$^{23}\text{Na}$ : Frecuencia de resonancia: 105,8 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 200, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal de NaCl en agua.

$^{27}\text{Al}$ : Frecuencia de resonancia: 104,3 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 200, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

$^{29}\text{Si}$ : Frecuencia de resonancia: 79,5 MHz, velocidad de rotación: 10 KHz, número de adquisiciones de señal por muestra 800, la señal química obtenida se midió en ppm, tomando como patrón de referencia la señal del tetrametilsilano (TMS).

### III.2.3. ATAQUES SELECTIVOS

#### III.2.3.1. Determinación del contenido de fase vítrea de la ceniza

El procedimiento seguido para determinar el contenido de fase vítrea fue descrito por Arjuman et al. [1]. Dicho procedimiento consiste en lo siguiente: 1 gramo de ceniza con un tamaño de partícula  $<45\ \mu\text{m}$  se ataca con 100 ml. de HF 1% en un matraz de plástico. La mezcla se mantiene en agitación durante 6 horas a temperatura ambiente y posteriormente se filtra (utilizando un papel de filtro con un tamaño de poro 15-20  $\mu\text{m}$ ). El papel de filtro junto al residuo insoluble se lava con agua desionizada hasta pH neutro. Después se introduce en un crisol de platino y se calcina a  $1000^{\circ}\text{C}$ . El residuo insoluble que queda en HF son las fases cristalinas de la ceniza (cuarzo, mullita

y magnetita). El contenido en fase vítrea se determina por sustracción tal y como se muestra en la Ecuación III.2.3.1.1..

$$FV(\%) = \frac{P_{final}}{P_{inicial}} \times 100 \quad [\text{Ec. III.2.3.1.1.}]$$

donde  $P_{inicial}$  es el peso inicial de la muestra,  $P_{final}$  es el peso final del residuo insoluble que permanece después del ataque con HF y calcinado a 1000°C,  $FV$  es el contenido de fase vítrea de la ceniza original.

### **III.2.3.2. Determinación del porcentaje de productos de reacción por ataque con HCl**

El procedimiento experimental seguido en el ataque ácido [11,34] consiste en añadir 1 gramo del material endurecido (ceniza activada) en forma de polvo (tamaño de partícula <65 µm) a un vaso que contiene 250 ml. de HCl 1:20 en volumen. La mezcla se agita con un rotor de plástico durante 3 horas; después se filtra (utilizando un papel de filtro con un tamaño de poro 15-20 µm). El residuo insoluble se lava con agua desionizada hasta pH neutro. El papel de filtro que contiene el residuo se introduce en un crisol de platino, previamente tarado, que se seca en una placa calefactora y se calcina a 1000°C en un horno durante 1 hora. El grado de reacción “α” y el residuo insoluble “IR” se determinan a través de las Ecuaciones III.2.3.2.1. y III.2.3.2.2..

$$IR(\%) = \frac{P_{final}}{P_{inicial}} \times 100 \quad [\text{Ec. III.2.3.2.1.}]$$

$$\alpha(\%) = 100 - IR(\%) \quad [\text{Ec. III.2.3.2.2.}]$$

donde  $P_{inicial}$  es el peso inicial de la muestra,  $P_{final}$  es el peso final del residuo insoluble que permanece después del ataque con HCl y calcinado a 1000°C,  $IR$  es el porcentaje de ceniza que no ha reaccionado (residuo insoluble) y  $\alpha$  es el porcentaje de productos de reacción (grado de reacción).

En este capítulo se ha realizado un estudio exhaustivo de la ceniza original y de las disoluciones activadoras para pasar posteriormente a detallar la metodología de trabajo. Tanto la elección de las disoluciones activadoras como de las condiciones de curado se establecieron teniendo en cuenta resultados previos. Estos resultados no presentados en la memoria aparecen recogidos en los siguientes trabajos, los cuales se presentan en el capítulo de artículos:

1.- **M. Criado**, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez “Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products”, *Fuel*, 84, (2005), p. 2048-2054.

2.- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, **M. Criado** “Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”, *Mater. Construcc.*, 56, (2006), p.51-65.

### **III.3. BIBLIOGRAFÍA**

1. P. Arjuman, M. R. Silbee, D. M. Roy “Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash”, Ed. H. Justnes, Proc. 10<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem. Gothenburg, Sweden, (3v 020, 4p), (1997).
2. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, Fuel, 82, (2003), p. 2259-2265.
3. A. G. De la Torre, S. Bruque, M. A. G. Aranda “Rietveld quantitative amorphous content analysis”, J. Appl. Crystallogr., 34, (2001), p. 196-202.
4. J. A. Gadsden “Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds”, Ed. Butterworths, London, England, (1975).
5. X-H. Jin, L. Gao, J. K. Guo “The structural change of diphasic mullite gel studied by XRD and IR spectrum analysis”, J. European Ceramic Society, 22, (2002), p. 1307-1311.
6. J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. Mackenzie “Effect of mechanochemical treatment on the crystallization behaviour of diphasic mullite gel”, Ceramics International, 25, (1999), p. 85-90.
7. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Caracterización mediante FTIR de los productos de reacción obtenidos en la activación alcalina de cenizas volantes”, IX Congreso Nacional de Materiales, Vigo, España, vol. II, p. 881-884, (2006).
8. H. He, J. Guo, J. Zhu, P. Yuan, C. Hu “<sup>29</sup>Si y <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites”, Spectrochimica Acta Part A, 60, (2004), p. 1061-1064.



9. S. Gomes, M. François “Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR”, *Cem. Concr. Res.*, 30, (2000), p. 175-181.
10. G. Engelhardt, D. Michel “High resolution solid state NMR of silicates and zeolite”, Ed. Wiley, London, England, (1987).
11. A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”, *Fuel*, 85, (2006), p. 625-634.
12. G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, W. Wieker, D. Hoebbel “ $^{29}\text{Si}$  –NMR Spectroscopy of Silicate Solutions. II. On the Dependence of the Structure of Silicate Anions in Water solutions from the Na: Si Ratio”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418, (1975), p. 17-28.
13. J. Klinowski “Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites”, *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, (1984), p. 237-309.
14. G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, E. Lippmaa “High-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  n.m.r. of aluminosilicate intermediates in the synthesis of zeolite A. Part II”, *Zeolites*, 5, (1985), p. 49-52.
15. R. K. Harris, C. T. G. Knight “Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part IV. Tetraalkylammonium hydroxide solutions”, *J. Molecular Structure*, 78, (1982), p. 273-278.
16. R. K. Harris, J. Jones, C. T. G. Knight, R. H. Newman “Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part VII. Exchange rates between anions”, *J. Molecular Liquids*, 29, (1984), p. 63-74.
17. R. A. Buchanan “Near Infrared Spectra of Crystalline Alkali Hydroxides”, *J. Chem. Phys.*, 31, (1959), p. 870-874
18. W. R. Busing “Infrared Spectra and Structure of NaOH and NaOD”, *J. Chem. Phys.*, 23, (1955), p. 933-936.

19. K. M. Davis, M. Tomozawa “An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses”, *J. Non-Crystalline Solids*, 201, (1996), p. 177-198.
20. G. E. Walrafen “Raman Spectral Studies of Water Structure”, *J. Chem. Phys.*, 40, (1964), p. 3249-3256.
21. J. L. Bass, G. L. Turner “Anion Distributions in Sodium Silicate Solutions. Characterization by  $^{29}\text{Si}$  NMR and Infrared Spectroscopies, and Vapor Phase Osmometry”, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), p. 10638-10644.
22. P. Yu, R. J. Kirkpatrick, B. Poe, P. F. McMillan, X. Cong “Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, (1999), p. 742-748.
23. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke “Vibrational spectra of complex ring silicate anions-method of recognition”, *J. Molecular Structure*, 404, (1997), p. 193-197.
24. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke “Rings in the structure of silicate glasses”, *J. Molecular Structure*, 511-512, (1999), p. 281-285.
25. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, I. Galuskina “The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations”, *J. Mol. Struct.*, 555, (2000), p. 357-362.
26. “Mineralspektren”, Ed. Akademie-Verlag, Berlin, Germany, (1962).
27. K. Nakamoto “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, Ed. Wiley, New York, USA, (1963).
28. R. K. Harris, J. Jones, C. T. G. Knight, D. Pawson “Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part II. Isotopic enrichment”, *J. Molecular Structure*, 69, (1980), p. 95-103.
29. A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke “Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by  $^{29}\text{Si}$  n.m.r. spectroscopy”, *Zeolites*, 7, (1987), p. 183-190.

30. A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke “Multinuclear NMR Investigation of the Formation of Aluminosilicate Anions”, J. Phys. Chem., 93, (1989), p. 1741-1744.
31. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), p. 309-319.
32. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, F. A. Settle “Métodos Instrumentales de análisis”, Ed. Iberoamérica, México, (1991).
33. M. Faraldos, C. Goberna “Técnicas de análisis y caracterización de materiales”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, (2002).
34. A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction”, Fuel, 85, (2006), p. 1960-1969.

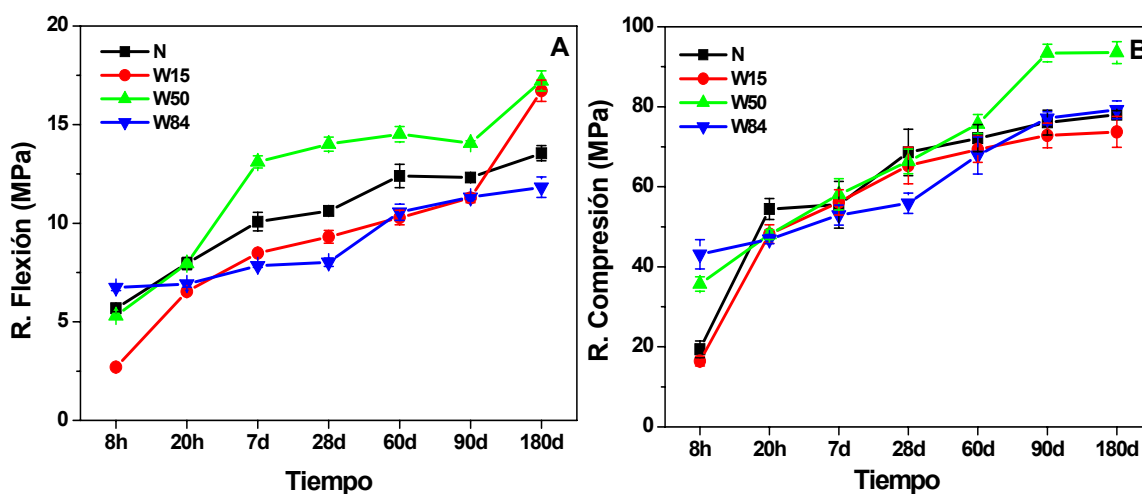
#### **IV. ACTIVACIÓN ALCALINA**



#### IV.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MATRICES GENERADAS EN EL PROCESO DE ACTIVACIÓN DE LA CENIZA

Las probetas de ceniza activada, elaboradas y curadas siguiendo las etapas indicadas en el apartado III.2.1. fueron sometidas a los habituales ensayos de resistencias mecánicas para cementos (de acuerdo a la norma EN 196-1).

En la Figura IV.1.1. se presenta la evolución de las resistencias mecánicas (a flexión y a compresión) de los distintos sistemas de trabajo en función del tiempo de curado térmico.



*Figura IV.1.1. Evolución mecánica de los distintos sistemas investigados con el tiempo de curado térmico. A: resistencias a flexión; B: resistencias a compresión.*

Como puede observarse en dicha figura las resistencias a flexión desarrolladas por todos los sistemas de trabajo se encuentran en un rango de variabilidad comprendido entre los 2 MPa y los 18 MPa. Se puede observar también que el tiempo de curado térmico es un factor fundamental en el desarrollo mecánico de este tipo de materiales, con independencia del tipo de disolución activadora utilizada. A la edad de 8 horas la ceniza activada con la disolución **W15** es la que presenta menores resistencias,

pero con la prolongación del tiempo de curado las resistencias desarrolladas por estas matrices se van igualando, incluso supera a las resistencias mecánicas presentadas por los sistemas **N** y **W84** a los 180 días. Habría que destacar además que la ceniza activada con la disolución **W50** a partir de los 7 días desarrolla unas resistencias a flexión superiores a las del resto de materiales.

Si ahora se fija la atención en las resistencias mecánicas a compresión que presentan los distintos sistemas de trabajo (ver Figura IV.1.1.B) se pone de manifiesto que para un periodo de curado térmico corto (8 horas) un incremento del contenido de sílice soluble (**W50** y **W84**) favorece el desarrollo de altas resistencias iniciales a compresión en el material ( $R_c > 30$  MPa), llegándose incluso a duplicar los valores de resistencias con respecto a las matrices activadas con las disoluciones menos ricas en silicio (**N** y **W15**,  $R_c \approx 15$  MPa). Con una pequeña prolongación del tiempo de curado térmico (20 horas) las resistencias a compresión de los sistemas de menor contenido en sílice (**N** y **W15**) se incrementan notablemente; igualándose y superando incluso a las de los otros dos sistemas ( $R_c > 40$  MPa). El incremento del tiempo de curado térmico hasta los 6 meses en que se detuvo el ensayo, siempre afectó positivamente al desarrollo de todas las matrices estudiadas, llegando a alcanzar en todos los casos  $R_c > 70$  MPa.

Estas diferencias en las resistencias mecánicas de los distintos sistemas se pueden deber a las diferencias que previsiblemente existen en la mineralogía y en la microestructura de los productos de reacción, por lo que se decidió hacer un estudio exhaustivo, micro y nanoestructural, de los productos generados en la activación de la ceniza con las diferentes disoluciones alcalinas: **N**, **W15**, **W50** y **W84**.

## **IV.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

### **IV.2.1. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD). CUANTIFICACIÓN DE FASES APLICANDO EL MÉTODO RIETVELD**

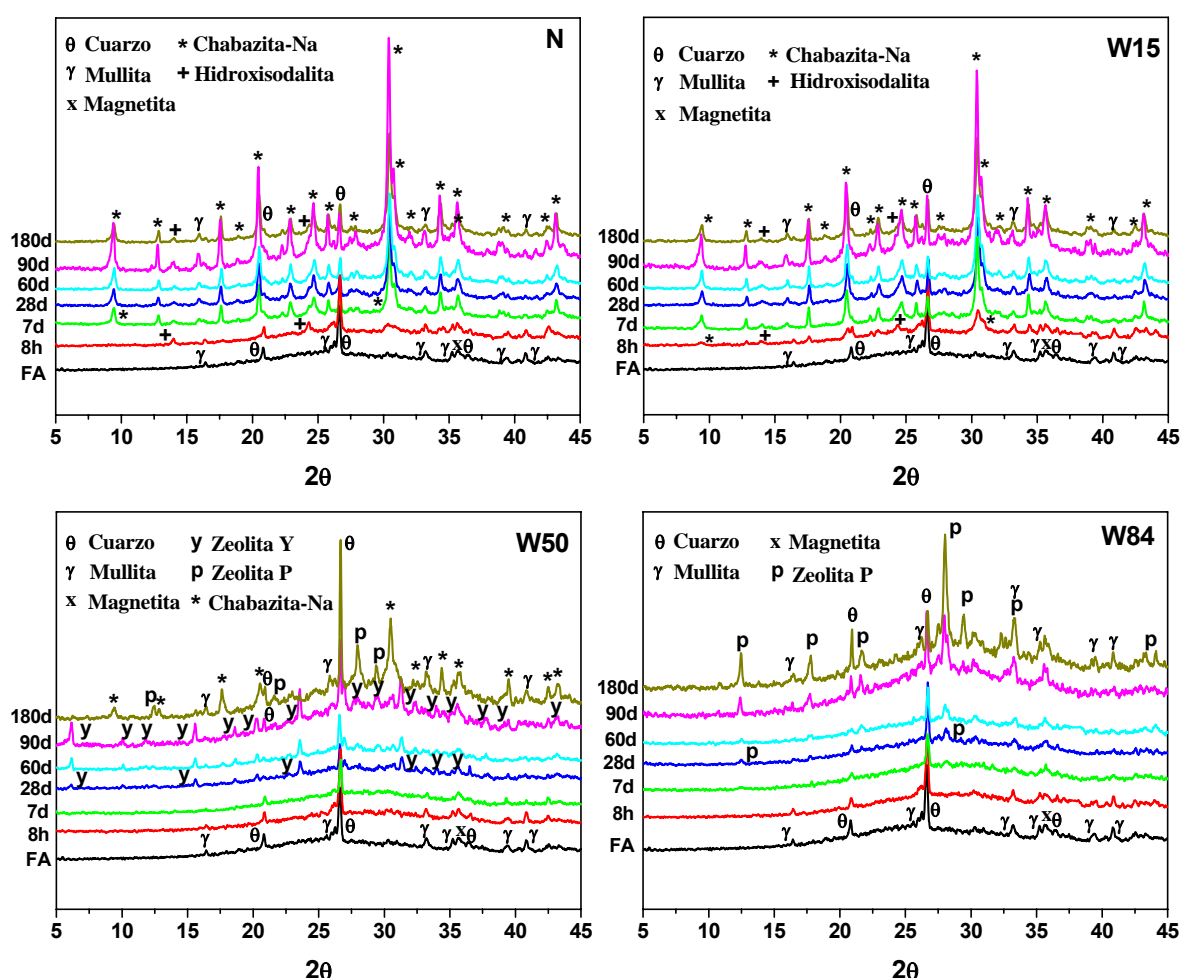
Los productos de reacción se caracterizaron mineralógicamente mediante difracción de Rayos X para identificar primero los compuestos cristalinos y posteriormente cuantificar las fases minerales presentes en el material, incluyendo la fracción amorfa.

En la Figura IV.2.1.1. se presentan los difractogramas de Rayos X de todos los materiales estudiados en esta investigación, incluyendo el difractograma de la ceniza original. Se observa en todos los casos que el difractograma de la ceniza volante, cuando ésta se activa con las diferentes disoluciones alcalinas, se modifica de forma perceptible: el halo atribuido a la fase vítrea de la ceniza original se desplaza ligeramente hacia valores mayores de  $2\theta$  ( $2\theta = 25-40^\circ$ ). Esta modificación es indicativa de la formación de un gel de aluminosilicato alcalino, producto principal de reacción [1]. Las fases minoritarias cristalinas (cuarzo, mullita y magnetita) detectadas en el material inicial permanecen aparentemente inalteradas. Después de la activación también aparecen otras nuevas fases cristalinas de naturaleza zeolítica. El tipo de zeolita que cristaliza depende de las distintas disoluciones activadoras con las que se mezcla la ceniza y del tiempo de curado térmico.

El conjunto de difractogramas N (ver Figura IV.2.1.1.), representa aquellos casos en que la ceniza volante se activa alcalinamente con la disolución N. En este caso se detectan especies zeolíticas, tales como la Sodalita hidratada (también referida como Hidroxisodalita [2]) ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ , JCPDS 11-0401) con relación Si/Al=1 y la Chabacita-Na ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 19-1178) con relación Si/Al=2. Se observa



también que la cantidad de zeolita del tipo Sodalita hidratada que cristaliza, permanece prácticamente invariable a lo largo del tiempo; mientras que el contenido de la zeolita del tipo Chabacita-Na se incrementa con el tiempo de curado térmico. En el caso de los difractogramas **W15** (ver Figura IV.2.1.1.) también se observa la presencia de especies zeolíticas, tales como la Sodalita hidratada y la Chabacita-Na. En este caso, nuevamente se aprecia la constancia en la cantidad formada de zeolita tipo Sodalita hidratada a lo largo del tiempo de curado térmico, así como el aumento del contenido de zeolita tipo Chabacita-Na (como ocurría en el sistema anterior); en este caso llama la atención que el incremento de la cantidad de sílice en el medio (disolución **W15**) favorece la pronta cristalización de Chabacita-Na (a la edad de 8 horas esta zeolita ya ha cristalizado).



*Figura IV.2.1.1. Difractogramas de la ceniza activada con las distintas disoluciones alcalinas.*

En el conjunto de difractogramas **W50** (ver Figura IV.2.1.1.), se representan los cambios que sufre con el tiempo la ceniza volante cuando se activa alcalinamente con la

disolución **W50**. Parece claro que un incremento notable en el contenido de sílice soluble en el medio provoca un retraso en la formación de especies zeolíticas. De hecho en estos materiales hasta la edad de 28 días no se detecta la zeolita Y ( $\text{Na}_{1.88}\text{Al}_2\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13.54}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 38-0239) con relación Si/Al=2,4. Por otra parte si bien la cantidad de zeolita Y aumenta con la prolongación del curado térmico (entre 28-90 días), a la edad de 180 días las especies zeolíticas que predominan son otras: la Chabacita-Na y la zeolita P ( $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 40-1464) con relación Si/Al=3,4. Estos cambios se justifican en base a que las zeolitas son especies metaestables que pueden sufrir transformaciones sucesivas en una o más fases de mayor estabilidad termodinámica. Así, aquellas que tienen una estructura muy abierta se transforman en zeolitas con estructuras cerradas que finalmente se convierten en Analcima (que es la más estable y densa de las zeolitas comunes) [3]. En nuestro caso sucede algo similar: se produce una conversión de la zeolita Y, especie con un tamaño de poro de 0,8 nm, en otra zeolita más estable, zeolita P, especie con un tamaño de poro más pequeño (0,43 nm) [4].

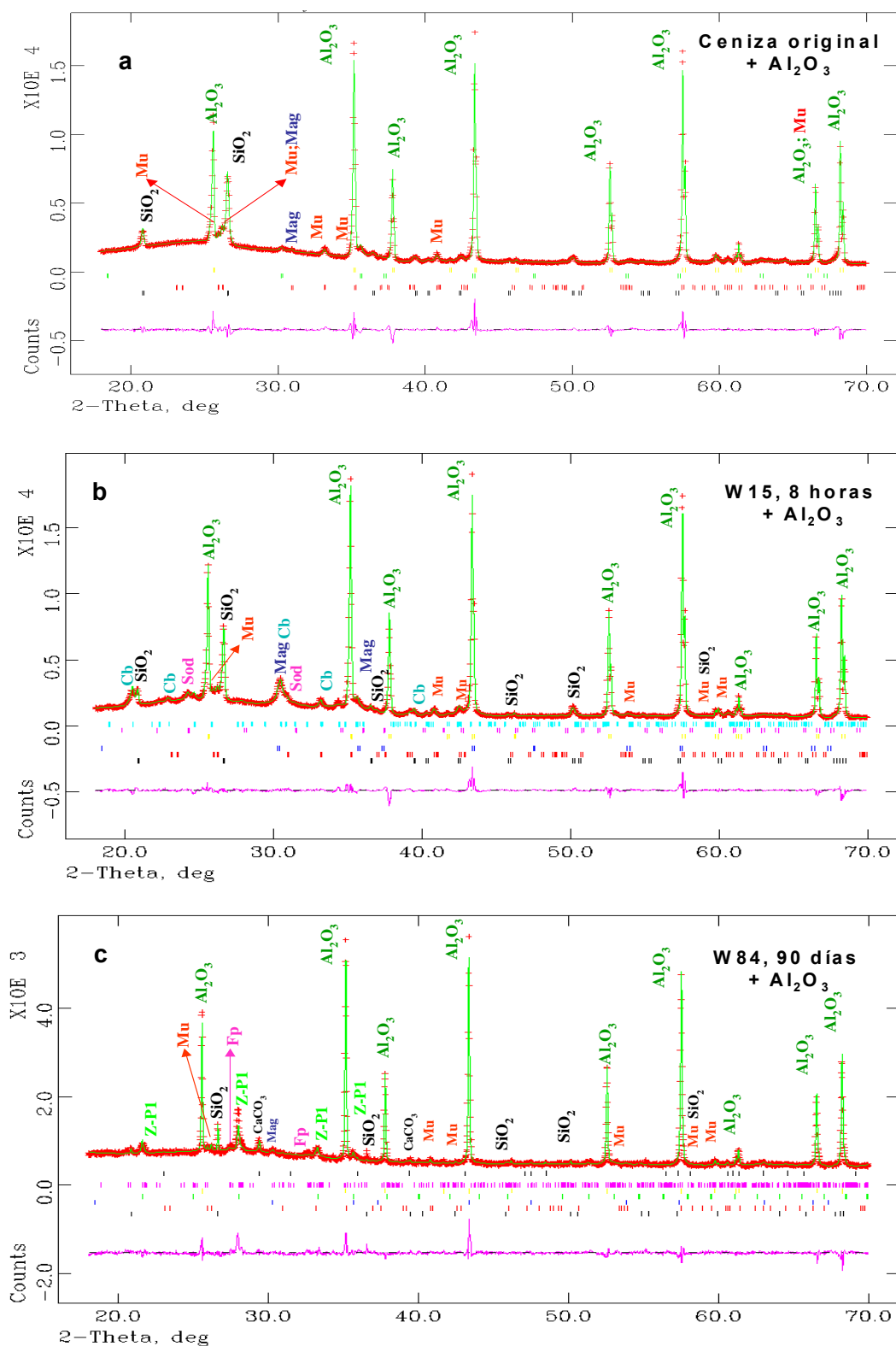
Finalmente en los difractogramas **W84** (ver Figura IV.2.1.1.), se representan las transformaciones de la ceniza volante cuando ésta se activa alcalinamente con la disolución **W84**. En este caso se observa la formación de especies zeolíticas, del tipo de la zeolita P. Un incremento en el contenido de sílice en el medio activador con respecto a los casos anteriores provoca nuevamente un retraso en la formación de especies zeolíticas. Hasta la edad de 7 días no se detecta la zeolita P. El contenido de zeolita P por otra parte se incrementa con el tiempo de curado térmico.

El método Rietveld se utilizó para realizar el análisis cuantitativo de fases (QPA: “Quantitative Phase Analysis”) en la ceniza volante original y por supuesto en la ceniza activada con las diferentes disoluciones alcalinas. Estos resultados se utilizaron para deducir indirectamente el contenido de amorfo/vítreo de todas las muestras. Los resultados QPA, incluyendo el contenido de amorfo/vítreo, se presentan en la Tabla IV.2.1.1.. La fracción no cristalina del material se corresponde con la suma de la componente vítrea de la ceniza que no ha reaccionado más la del gel (amorfo) de aluminosilicato sódico, producto principal de reacción de la activación alcalina. Además, en todas las muestras estudiadas se observa que el porcentaje de la fracción no cristalina disminuye en el tiempo mientras que el contenido de zeolitas aumenta.

Las estructuras cristalinas usadas para realizar el refinamiento de Rietveld en estos sistemas se tomaron de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD). Los códigos de las estructuras son:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  73725; cuarzo 63532; mullita 66263; magnetita 30860; calcita 80869; Chabacita-Na 201584; Sodalita 72059; zeolita Y 201742; zeolita P 9550; Cancrinita 32582 y Filipsita 51639. Ni la posición ni los parámetros de vibración térmica fueron refinados. Sin embargo fueron optimizados los siguientes parámetros: los coeficientes de fondo, los parámetros de celda, el error del desplazamiento del cero, los parámetros de forma del pico (incluyendo los términos anisotrópicos cuando fue necesario) y las fracciones de fase.

En la Figura IV.2.1.2. se presenta un conjunto de resultados seleccionados de entre todos los estudiados mediante Rietveld: ceniza volante original mezclada con  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (material usado como referencia); ceniza activada con la disolución **W15** después de 8 horas de curado; y ceniza activada con la disolución **W84** después de 90 días.

El gel de aluminosilicato sódico (principal producto de reacción en nuestros sistemas de trabajo) presenta un gran desorden a largo y medio alcance que lo hace amorfo a los Rayos X, pero que a nivel nanométrico pone de manifiesto una estructura tridimensional de naturaleza zeolítica [5]. Uno de los objetivos más ambiciosos perseguidos por los investigadores a lo largo del tiempo (en cualquier área de trabajo) ha sido el de poder monitorizar y controlar de forma cuantitativa las reacciones químicas que dan lugar a la formación de los productos deseados. En el caso de la activación alcalina de aluminosilicatos para generar nuevos materiales cementantes, este objetivo se ha visto satisfecho gracias al procedimiento de ataque selectivo de dichos materiales con ácido clorhídrico [6-8].



**Figura IV.2.1.2.** Selección de resultados obtenidos por Rietveld para las mezclas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con a) la ceniza original; b) ceniza activada con la disolución W15 (8 horas) y c) ceniza activada con la disolución W84 (90 días). **Mu:** Mullita; **Mag:** Magnetita; **Sod:** Sodalita; **Cb:** Chabacita -Na; **Z-P1:** Zeolita P; **Fp:** Filipsita

**Tabla IV.2.1.1. Cuantificación de las fases de la ceniza de Compostilla y de la ceniza activada por el método Rietveld. Datos expresados en %.**

Muestra	Fases no cristalinas*	Mullita	Cuarzo	Magnetita	Calcita	Zeolitas					
						Chabacita-Na	Cancrinita	Sodalita	Y	P	Filipsita
Ceniza volante	83,4 <sup>a</sup>	7,0	8,2	1,4							
N8h	86,8	3,8	3,9	0,6		2,1	0,8	2,0			
N7d	71,4	1,6	1,5	0,7		22,2	1,3	1,3			
N28d	68,5	1,5	1,2	0,7		25,7	1,3	1,1			
N60d	65,0	1,6	1,3	0,6		29,4	1,3	0,8			
N90d	60,7	1,5	1,4	0,7		33,7	1,3	0,7			
N180d	57,1	3,2	2,6	0,6		34,2	1,4	0,9			
W158h	78,1	5,7	4,5	0,7		9,9		1,1			
W157d	66,0	1,7	1,4	0,9		27,3	1,1	1,6			
W1528d	63,0	1,7	1,4	0,9		30,0	1,2	1,8			
W1560d	63,7	1,8	1,2	1,0		29,4	1,3	1,6			
W1590d	57,8	3,5	1,8	0,9		33,9	1,3	0,8			
W15180d	55,4	3,4	2,0	0,7		36,8	0,9	0,8			
W508h	91,2	4,7	3,1	1,0							
W507d	96,0	1,6	1,6	0,8							
W5028d	91,0	1,0	1,5	0,7					5,7		
W5060d	89,1	1,0	2,1	0,7					7,1		
W5090d	88,8	0,6	1,7	0,6					8,3		
W50180d	80,9	2,3	1,5	0,8		2,3				2,0	10,1
W848h	91,9	3,6	4,0	0,4							
W847d	96,5	1,4	1,8	0,4							
W8428d	95,3	1,0	1,4	0,4						1,1	0,7
W8460d	93,0	1,2	1,5	0,4						2,3	1,6
W8490d	86,2	1,9	1,0	0,6	1,0					6,1	3,2
W84180d	83,1	2,3	1,5	0,8	1,2					6,7	4,4

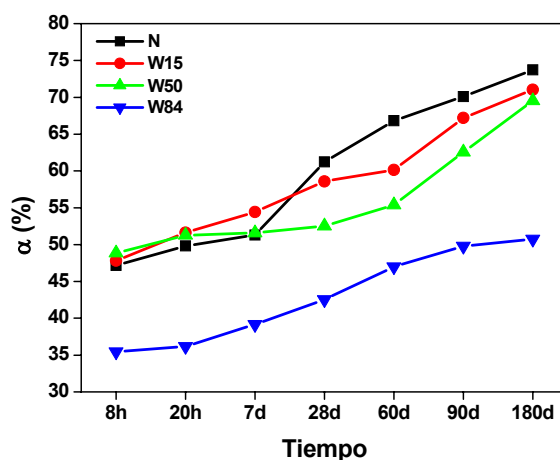
(\*) Fases no cristalinas = fase vítrea de la ceniza original + gel de aluminosilicato sódico (producto principal amorfo de reacción en la activación alcalina).

(a) Fase vítrea de la ceniza original

#### IV.2.1.1. Disolución selectiva de fases. Grado de reacción

Las pastas activadas fueron atacadas con HCl 1:20 (en volumen) para determinar el porcentaje de productos de reacción generados en los distintos tiempos de curado térmico (gel de aluminosilicato sódico y zeolitas) los cuales se disuelven en la disolución ácida, y el porcentaje de ceniza sin reaccionar, que permanece en el residuo insoluble. La fracción disuelta es un parámetro que proporciona información del grado de reacción o del factor de conversión, es decir, de la progresión de la reacción.

En la Figura IV.2.1.1.1. se muestra la evolución del grado de reacción de los distintos sistemas de trabajo en función del tiempo de curado térmico. Se observa que el grado de reacción se incrementa con el tiempo de curado térmico en todos los sistemas. Llama la atención el hecho del menor grado de reacción obtenido para el sistema **W84** a todas las edades. Las causas de este comportamiento se explican con más detalle posteriormente.



*Figura IV.2.1.1.1.. Evolución del grado de reacción de los distintos sistemas con el tiempo de curado térmico.*

En consecuencia los datos obtenidos del ataque (ver Figura IV.2.1.1.1.) junto con los resultados de difracción de RX aplicando el método Rietveld (ver Tabla IV.2.1.1.) se pueden correlacionar a través de las Ecuaciones IV.2.1.1.1., IV.2.1.1.2. y IV.2.1.1.3. para determinar los porcentajes de fase vítrea aún presente en el material (FV), así como determinar la cantidad de zeolitas (Z) y de gel de aluminosilicato sódico (G) producidos en cada uno de los materiales de trabajo.

$$\alpha (\%) = G (\%) + Z (\%) \quad [\text{Ecuación IV.2.1.1.1.}]$$

$$RI (\%) = FV (\%) + Mu (\%) + Q (\%) + Fe (\%) \quad [\text{Ecuación IV.2.1.1.2.}]$$

$$\alpha (\%) + RI (\%) = 100 \quad [\text{Ecuación IV.2.1.1.3.}]$$

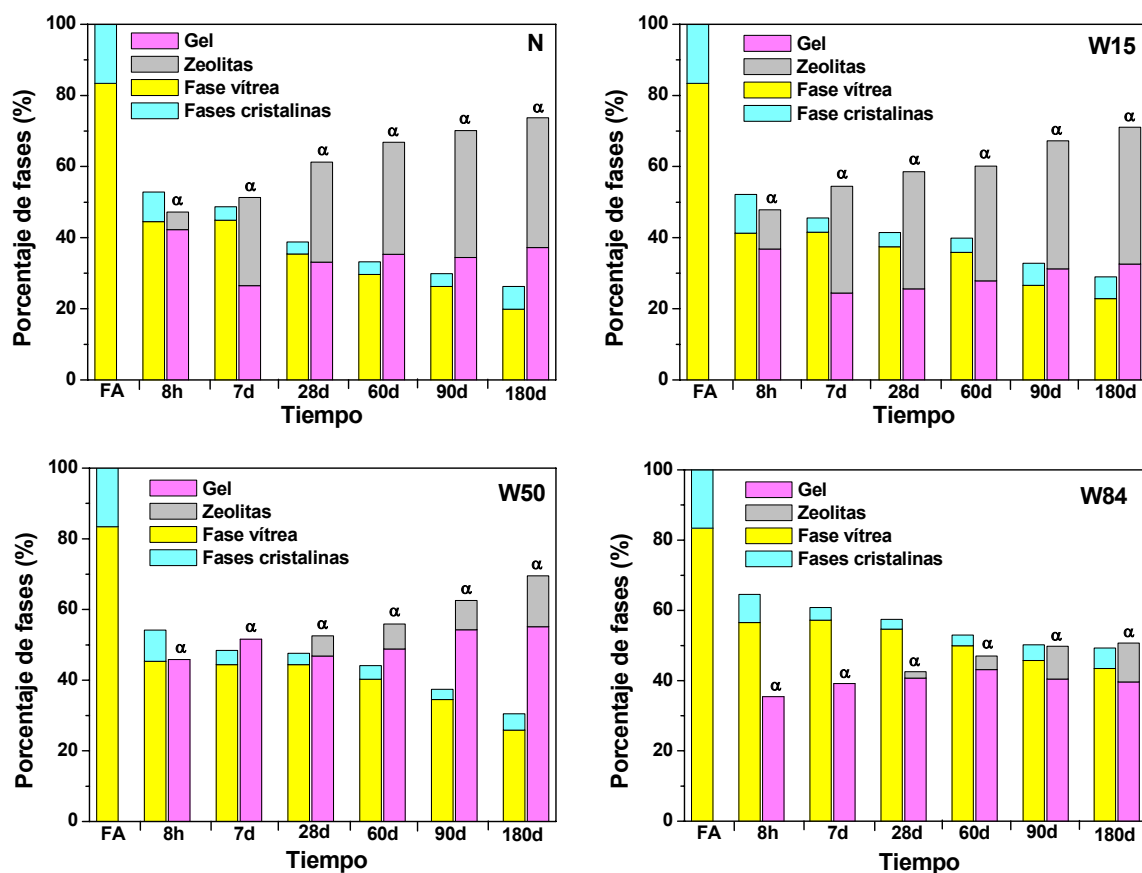
Donde  $\alpha$  es el grado de reacción (% fase disuelta en HCl 1:20, ver Figura IV.2.1.1.1.);  $G$  es el porcentaje de gel de aluminosilicato sódico formado y  $Z$  es el porcentaje de zeolitas (obtenido por Rietveld, ver Tabla IV.2.1.1.). Por tanto la cantidad de gel será  $\alpha - Z$ .

Por otra parte,  $RI$  es el residuo insoluble en HCl 1:20 (% fase insoluble, ver Figura IV.2.1.1.1.);  $FV$  es el porcentaje de fase vítrea que permanece sin reaccionar;  $Mu$  es el porcentaje de mullita,  $Q$  es el porcentaje de cuarzo y  $Fe$  es el porcentaje de magnetita (valores todos ellos obtenidos por Rietveld, ver Tabla IV.2.1.1.).

En la Figura IV.2.1.1.2. se representa la evolución en el tiempo del grado de reacción,  $\alpha$  (equivalente a la suma de gel y zeolitas), así como la evolución de las fases cristalinas (cuarzo, mullita, magnetita) y vítrea presentes en la ceniza original para todos y cada uno de nuestros sistemas de trabajo. Se observa en dicha figura que la cantidad de fase vítrea presente en la ceniza de partida disminuye de forma notable en todos los sistemas con el incremento del tiempo de curado térmico, dado que es esta fase la que alimenta las reacciones de activación. En los sistemas **W50** y **W84** cabe destacar que con el paso del tiempo, esta disminución se hace de forma más pausada; todo parece indicar que cuando la sílice soluble se encuentra muy polimerizada como ocurre en las disoluciones **W50** y **W84** (ver Figura III.1.2.1.2.1.), el proceso de disolución de la ceniza se ralentiza por saturación de especies iónicas de silicio, que además son de gran tamaño.

El grado de reacción en un momento dado está íntimamente relacionado con la cantidad de gel y de zeolitas que se forman. Si nos centramos en el análisis de la evolución de ambas fases (gel y zeolitas) para cada sistema de trabajo, se puede deducir que el porcentaje de zeolitas aumenta siempre en detrimento del porcentaje de gel (ver

Figura IV.2.1.1.2.); es decir se podría estar confirmando la hipótesis mantenida a lo largo del tiempo de que el gel de aluminosilicato sódico es un precursor zeolítico [9] y por lo tanto con tendencia termodinámica a cristalizar.



**Figura IV.2.1.1.2.** Porcentaje de las distintas fases que conforman la ceniza original y la ceniza activada alcalinamente con las disoluciones.

El efecto de los altos porcentajes de sílice soluble de ralentizar la disolución inicial de la ceniza (ver Figura IV.2.1.1.1.) y por lo tanto la de decelerar la cinética de activación de la misma, se ve compensado por el hecho de formar inicialmente un gel más condensado, con participación de especies moleculares más grandes, que lo hace más denso, más compacto y en definitiva más duro [10], como se observa en el apartado de resistencias mecánicas (apartado IV.1.). Parece además razonable pensar que la energía necesaria para reorganizar estas mayores y más polimerizadas especies de sílice presentes en las disoluciones **W50** y **W84**, en términos de nanocristalinidad, ha de ser mucho mayor que la necesaria en el caso de los sistemas **N** y **W15**; y por lo tanto la cantidad de zeolitas que se forma en estos sistemas que contienen gran cantidad de sílice



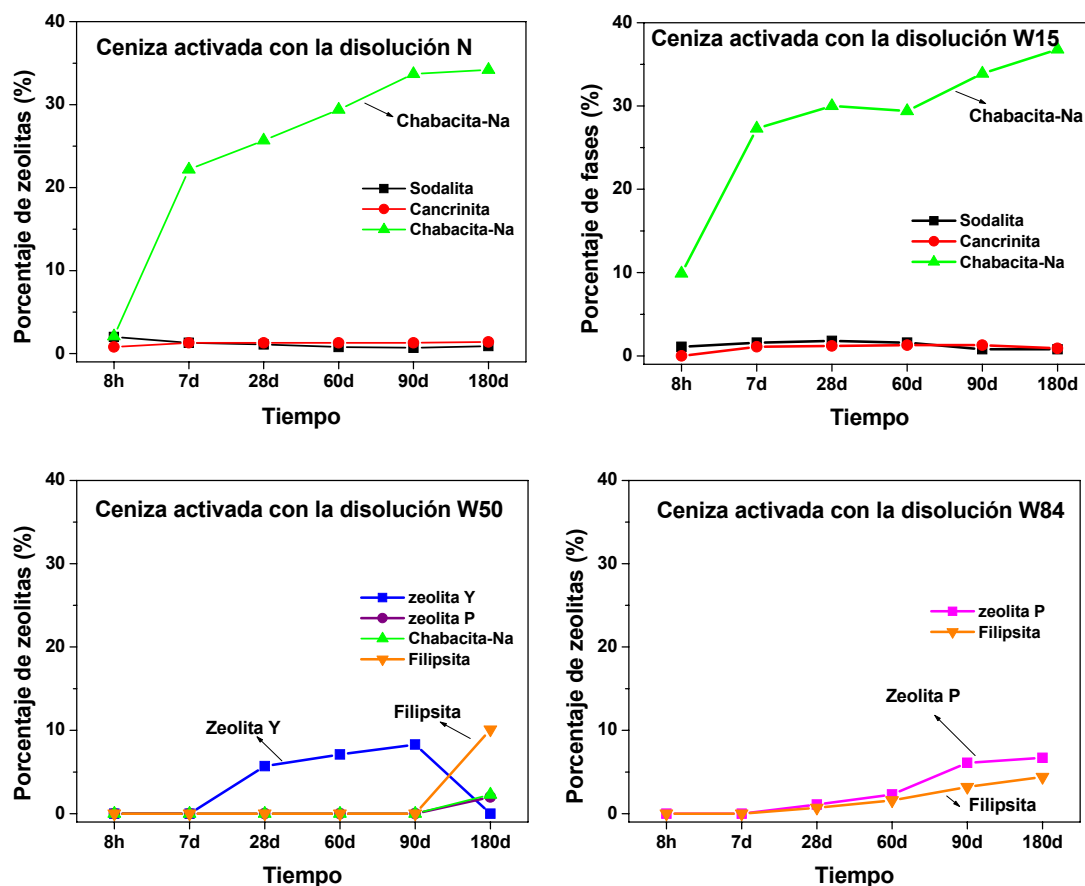
soluble es mucho menor que en los sistemas anteriores (ver Tabla IV.2.1.1. y Figura IV.2.1.1.2.).

En la Figura IV.2.1.1.3. se representan las distintas especies zeolíticas que se forman en cada sistema de estudio. Para hacer esta representación se tomó como el 100% de la escala la cantidad máxima formada de Chabacita-Na (sistema **W15** a los 90 días) y el resto de especies zeolíticas se expresó en función de dicho valor, para así poder observar con claridad las cantidades de zeolitas cristalizadas y su evolución con el tiempo en todos los sistemas de trabajo.

Las zeolitas observadas en los sistemas **N** y **W15** son las mismas: Sodalita, Chabacita-Na y Cancrinita  $((\text{Na}_2\text{O})_{1,3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{2,01}(\text{H}_2\text{O})_{1,65})$ , JCPDS 75-2318) (la Cancrinita no se observa en los difractogramas de la Figura IV.2.1.1. porque el porcentaje que cristaliza es tan pequeño que es muy difícil su detección). Un pequeño aporte de sílice monomérica (ver Figura III.1.2.1.2.1.) no afecta al tipo de zeolita formada, aunque sí a la cinética de las reacciones, que transcurren más rápidamente (en el sistema **W15** se observa que se favorece la cristalización de la Chabacita-Na como especie zeolítica más estable y predominante en las condiciones de trabajo). La Cancrinita y la Sodalita son zeolitas que se forman fácilmente por aprovechar condiciones locales de alcalinidad y de composición pero cuya posterior formación o crecimiento cristalino no progresa porque las condiciones generales del sistema (especialmente las composicionales) no son las adecuadas [11].

En las otras dos matrices donde la sílice soluble es más abundante y con un mayor grado de polimerización se forman otras especies zeolíticas diferentes. Naturalmente el porcentaje de zeolitas en estos sistemas también se incrementa a lo largo del tiempo. En el sistema **W50** a los 28 días se detecta la zeolita Y, que aumenta su cantidad con el tiempo (hasta los 90 días) para luego desaparecer y dar paso a la Chabacita-Na, Zeolita P y Filipsita  $((\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}4\text{H}_2\text{O})$ , JCPDS 46-1427) (la Filipsita tampoco se detecta en los difractogramas de la Figura IV.2.1.1. ya que su contenido es pequeño y además algunos de sus picos de difracción pueden solapar con los picos de difracción de la Zeolita P), especie predominante a la edad de 180 días. En el sistema **W84** las especies zeolíticas que cristalizan a los 7 días son la zeolita P y la

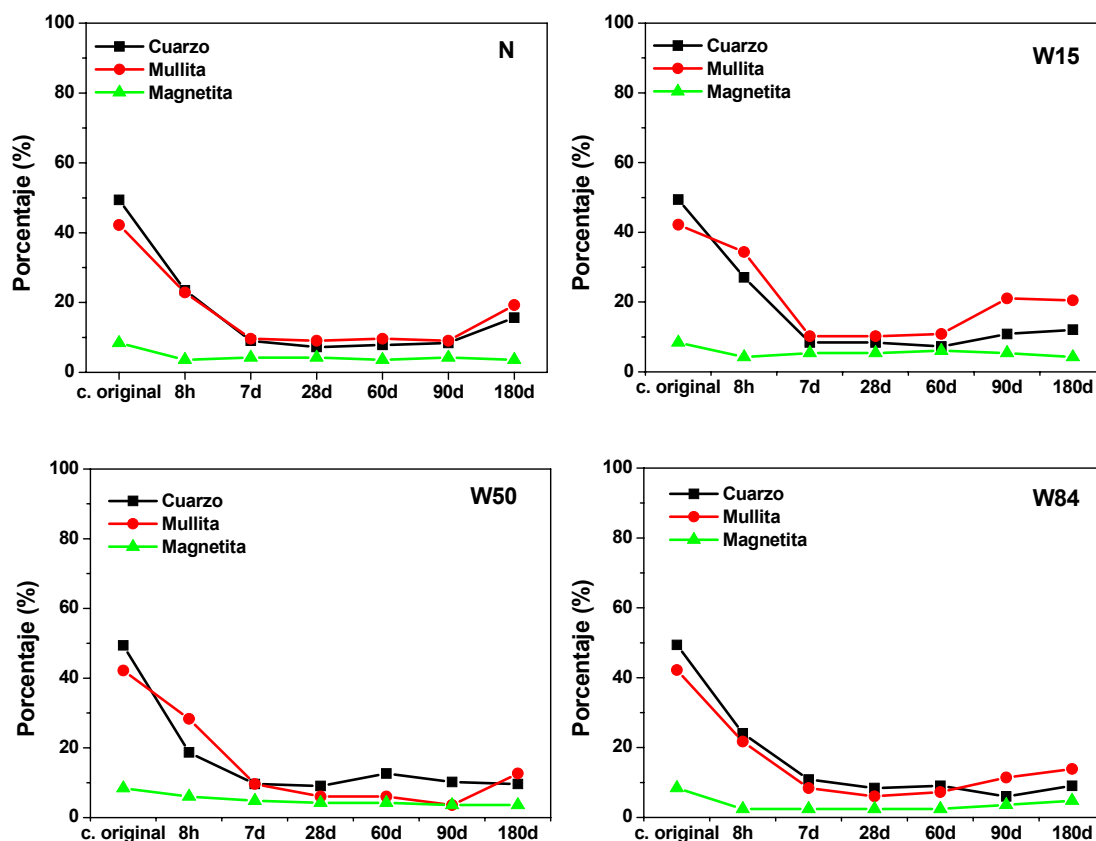
Filipsita; el porcentaje de estas zeolitas se incrementa con el tiempo de reacción (ver Figura IV.2.1.1.3.).



**Figura IV.2.1.1.3.** Porcentaje de las distintas especies zeolíticas formadas en cada uno de los sistemas a lo largo del tiempo de reacción.

En cuanto a las fases cristalinas que aporta la ceniza original (cuarzo, mullita, magnetita) el análisis cuantitativo por Rietveld pone de manifiesto que estas fases no son tan inalterables como inicialmente se podía suponer y que sufren pequeñas disoluciones durante el proceso de activación. En la Tabla IV.2.1.1. se presentan todos los contenidos de cuarzo, mullita y magnetita. En la Figura IV.2.1.1.4. se representa más detalladamente la evolución de estas fases cristalinas con el tiempo de curado y para cada sistema de trabajo. Para hacer esta representación se hizo una normalización proporcional de las fases que consistió en sumar el área de todas las fases para posteriormente expresar cada una de ellas en tanto por ciento. Mientras que el cuarzo y la mullita disminuyen su presencia porcentual hasta un cierto valor, la magnetita no parece ser muy afectada por el ataque alcalino ya que su valor se mantiene

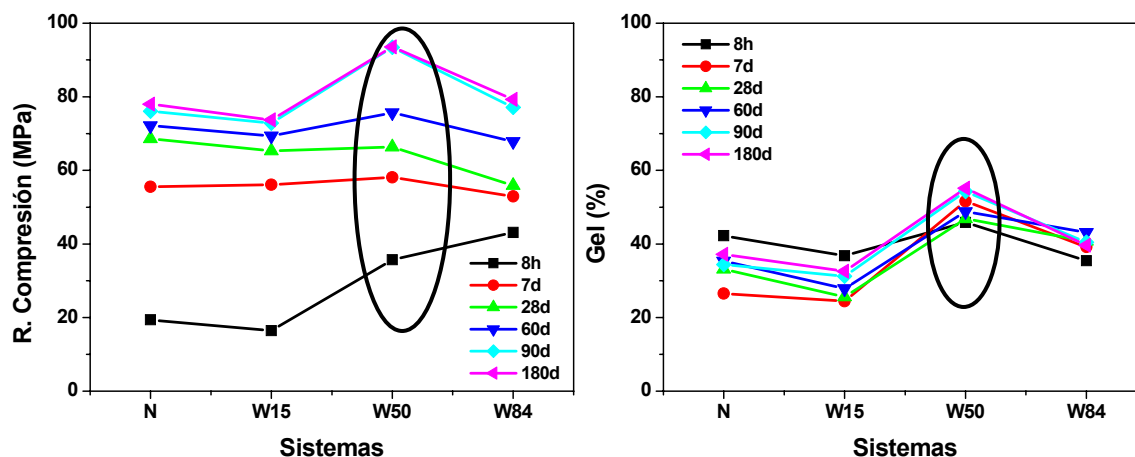
prácticamente constante. Los datos sugieren que tanto el cuarzo como la mullita sufren ataques parciales en las condiciones tan agresivas de reacción. Esta suposición está de acuerdo con investigaciones previas [12], en las que a través un estudio por microscopia electrónica de barrido se detectaron alteraciones en la superficie de los cristales de mullita.



*Figura IV.2.1.1.4.. Porcentaje de las fases cristalinas presentes en la ceniza original y de la ceniza activada con las distintas disoluciones a lo largo del tiempo.*

Finalmente, si se relaciona estos datos sobre como evolucionan las distintas fases formadas en la activación alcalina de las cenizas volantes con su comportamiento mecánico, se puede deducir en primer lugar que no siempre mayores grados de reacción del material van asociados a mayores resistencias mecánicas (ver Figura IV.2.1.1.1.). Sino que el tipo y naturaleza de los productos formados juegan un papel determinante en las propiedades mecánicas del material como se demuestra en la Figura IV.2.1.1.5.. Todo parece indicar que el gel de aluminosilicato, principal producto de reacción, es el que confiere al material las propiedades mecánicas [13]. Una mayor cantidad de este “precursor zeolítico” implica unas mayores resistencias mecánicas (ver Figura

IV.2.1.1.5.). Por otra parte, un mayor contenido de zeolitas cristalinas es contrario a un mayor desarrollo mecánico. Esta es la razón por la cual los sistemas **N** y **W15** incluso teniendo un mayor grado de reacción, desarrollan unas resistencias mecánicas menores que el sistema **W50**.



*Figura IV.2.1.1.5. Variaciones de las resistencias mecánicas y de la cantidad de gel formado en función del porcentaje de sílice soluble añadida.*

## IV.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

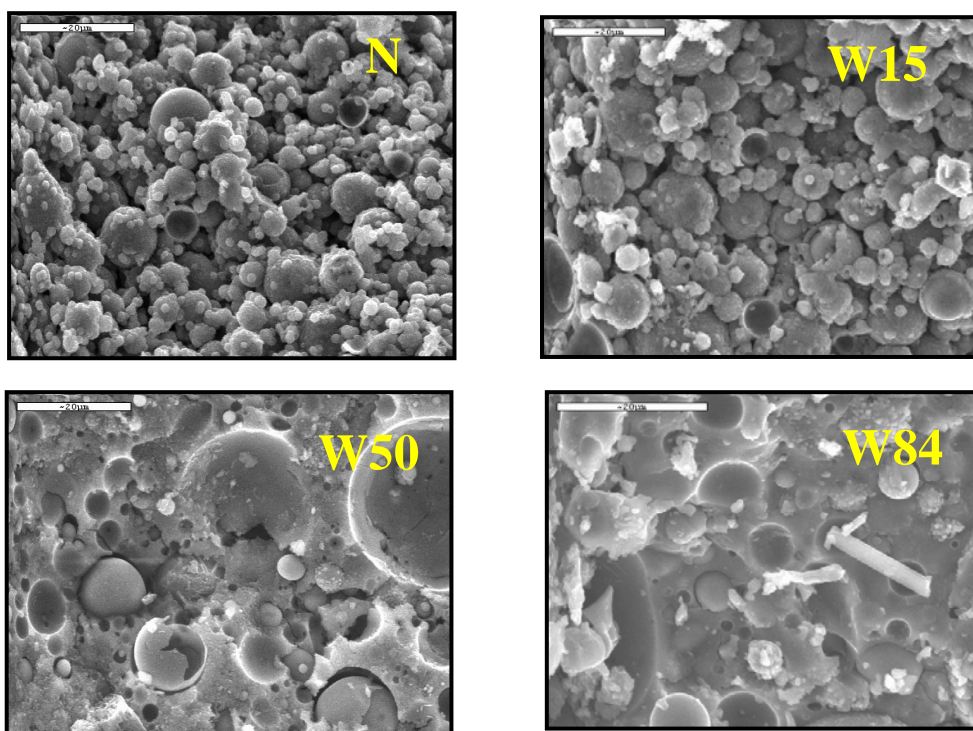
La técnica de microscopía electrónica (equipada con un analizador de energías dispersivas) permite la realización simultánea de una caracterización microestructural y un análisis elemental de los componentes de los distintos sistemas de trabajo. La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para realizar dicha caracterización microestructural ya que esta técnica aporta una gran información sobre la morfología de las fases que constituyen el material. Se eligieron dos criterios de trabajo en el estudio de nuestros sistemas: el efecto de la sílice soluble y el efecto del tiempo de reacción para ver como influían estos parámetros en el desarrollo microestructural del material al tiempo que se efectuaba un análisis elemental de los productos de reacción generados en la activación alcalina. Estos análisis fueron realizados por microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM).

### IV.2.2.1. Estudio microestructural a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM)

#### IV.2.2.1.1. Efecto de la sílice soluble

La microestructura desarrollada por estos materiales depende del contenido de sílice soluble del medio. Este efecto se observa claramente a la edad de 8 horas. Las diferencias entre las morfologías de las cuatro matrices se hacen evidentes en la Figura IV.2.2.1.1.1..

En las primeras etapas de reacción, la disolución alcalina disuelve parte del caparazón exterior de las esferas de ceniza, exponiendo a las partículas pequeñas (que se encuentran en el interior de las cenizas grandes) al ataque alcalino. La reacción en estos momentos está gobernada por un mecanismo de disolución [14]. Junto a las esferas sin reaccionar, existe un gel de aluminosilicato amorfo, principal producto de reacción. La micrografía IV.2.2.1.1.1.N, ceniza activada con la disolución N, presenta un grado de reacción aparentemente bajo-moderado (ver Figura IV.2.1.1.1.), muchas esferas de ceniza volante están prácticamente intactas.



**Figura IV.2.2.1.1.1.** Microestructura de la ceniza volante activada con las distintas disoluciones alcalinas a la edad de 8 horas.

Es importante destacar que la presencia de sílice soluble en la disolución activadora juega un importante papel en la morfología microestructural desarrollada por

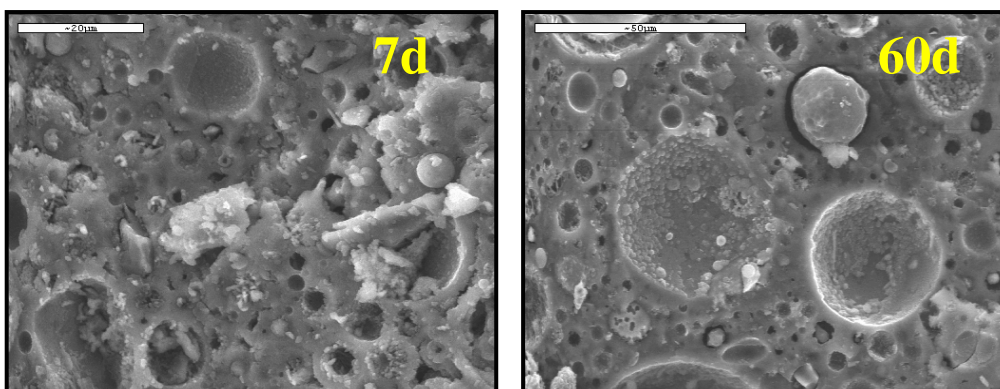
estos tipos de sistemas cementantes [15]. Esta sílice afecta a la química de las fases implicadas en la reacción e incluso a la cinética del proceso, pero no afecta a los mecanismos de reacción. En la Figura IV.2.2.1.1.1.**W15** donde se muestra una imagen de la ceniza volante activada con la disolución **W15** se puede observar que tras 8 horas de curado térmico el producto de reacción es más denso y compacto que el formado en el caso anterior como consecuencia de un aporte extra de sílice soluble en forma monomérica [12].

En las micrografías IV.2.2.1.1.1.**W50** y IV.2.2.1.1.1.**W84**, ceniza volante activada con las disoluciones **W50** y **W84**, los productos de reacción en lugar de partículas individuales que precipitan al azar en el sistema forman una superficie continua similar a una monocapa de un fluido viscoso (como un vidrio) en cuyo interior aparecen atrapadas partículas de ceniza aún sin reaccionar. Estas estructuras más compactas justifican un buen desarrollo mecánico desde edades iniciales (ver Figura IV.1.1.1.) [16,17].

#### IV.2.2.1.2. Efecto del tiempo de reacción

La morfología al igual que la distribución de fases que componen estos materiales, son elementos susceptibles de cambio en función de la variable tiempo de curado.

En la Figura IV.2.2.1.2.1. se muestra los cambios detectados en la microestructura de la ceniza volante activada con la disolución alcalina N (Tabla III.1.2.1.) a lo largo del tiempo de curado (7 días y 60 días).

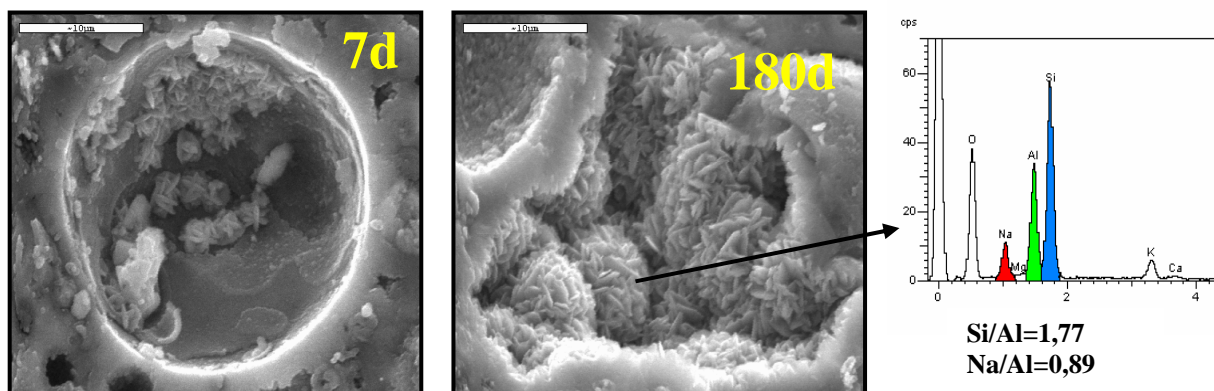


**Figura IV.2.2.1.2.1.** Microestructura de la ceniza volante activada con la disolución N a lo largo del tiempo.

A la edad de 7 días se observa que el gel de aluminosilicato sódico presenta una mayor compactación con respecto al material de 8 horas. En cualquier caso todavía se observan pequeñas partículas de ceniza volante parcialmente atacadas junto a otras partículas que permanecen sin reaccionar y otras cubiertas de producto de reacción.

A la edad de 60 días la microscopía muestra la existencia de un número de poros y un conjunto de esferas huecas inferior al de edades anteriores, sobre una matriz muy homogénea de gel de aluminosilicato sódico responsable de las propiedades mecánicas del material [17]. También es interesante destacar como algunas esferas de ceniza están parcialmente recubiertas por productos de reacción lo cual podría sugerir que la precipitación de dichos productos de reacción puede formar una película sobre partículas de ceniza sin reaccionar que dificultaría su posterior activación [12,18]. En este caso, la activación está gobernada por un mecanismo de difusión [14].

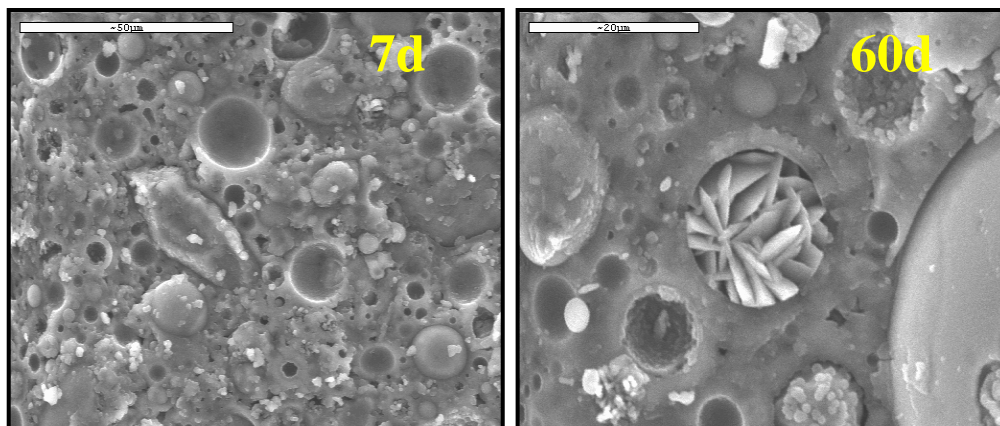
Junto al gel de aluminosilicato sódico se observa también la presencia de depósitos cristalinos en el interior de aquellas partículas de ceniza que no han reaccionado completamente, o en los poros dejados por éstas al reaccionar, que se corresponden con las zeolitas detectadas por XRD (Figura IV.2.1.1.). En la Figura IV.2.2.1.2.2. se presentan unos ejemplos de estas fases minoritarias; ejemplo que se corresponde concretamente con una zeolita del tipo de la Chabacita-Na. La morfología de esta zeolita consiste en una serie de maclas, que se unen formando una especie de “ovillos de lana”. A la edad de 8 horas no se observa dicha zeolita, pero según avanza la reacción la cantidad de cristales aumenta notablemente, incluso llegando a rellenar totalmente los huecos dejados por las cenizas al reaccionar.



**Figura IV.2.2.1.2.2.** Detalle de algunas fases cristalinas (zeolita tipo Chabacita-Na) formadas en la matriz N.



En la Figura IV.2.2.1.2.3. se muestra los cambios detectados en la microestructura de la ceniza volante activada con la disolución alcalina **W15** (Tabla III.1.2.1.) a lo largo del tiempo de curado (7 días y 60 días).

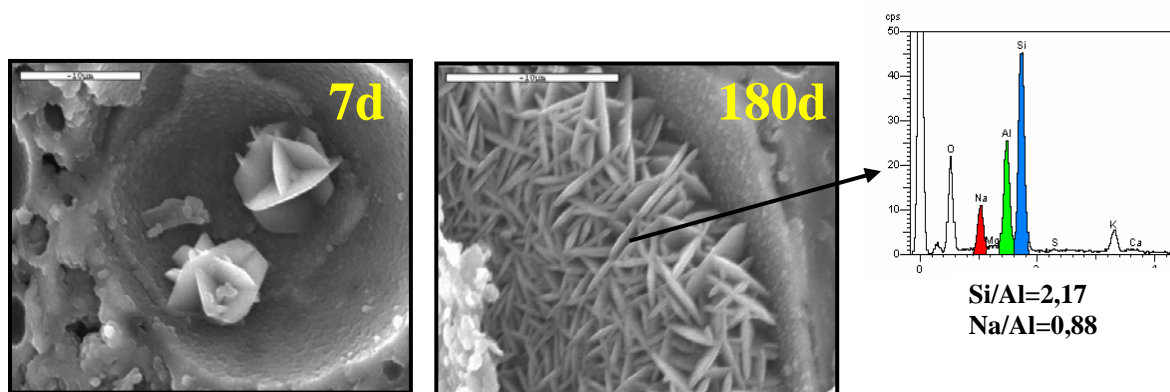


**Figura IV.2.2.1.2.3.** Microestructura de la ceniza volante activada con la disolución **W15** a lo largo del tiempo.

En estas micrografías se observa también el gel de aluminosilicato sódico como principal producto de reacción. Este gel es ligeramente más rico en sílice que el del sistema anterior, debido a que existe un mayor aporte de silicato sódico a través de la disolución activadora (como se verá en el apartado del estudio composicional, IV.2.2.2.). Se observa un incremento en la compactación del material con el tiempo de curado.

En la matriz **W15** se observa nuevamente que en los huecos de las partículas de ceniza que no han reaccionado completamente o en los poros dejados por éstas al reaccionar, cristalizan zeolitas del tipo de la Chabacita-Na. En la micrografía IV.2.2.1.2.4. se presentan imágenes de estas zeolitas (fases minoritarias) que son idénticas a las formadas en el sistema N. Sin embargo, se debe enfatizar que las zeolitas ahora tienen un contenido en silicio superior al del sistema anterior y su cristalización es más perfecta (datos acorde con los obtenidos mediante difracción de RX, donde se observa la formación de Chabacita-Na a la edad de 8 horas, Figura IV.2.1.1.).

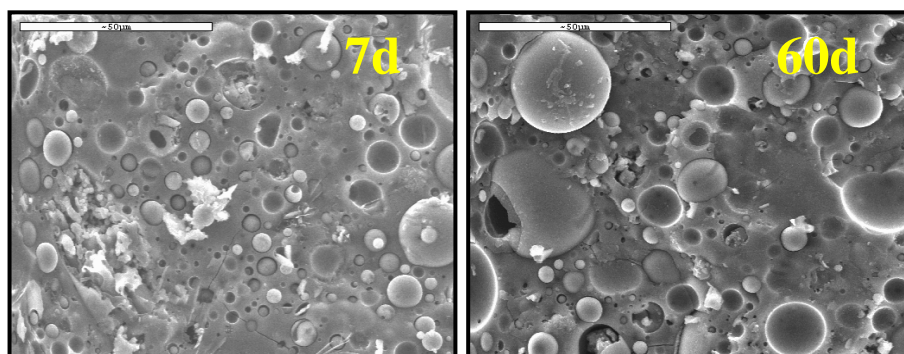




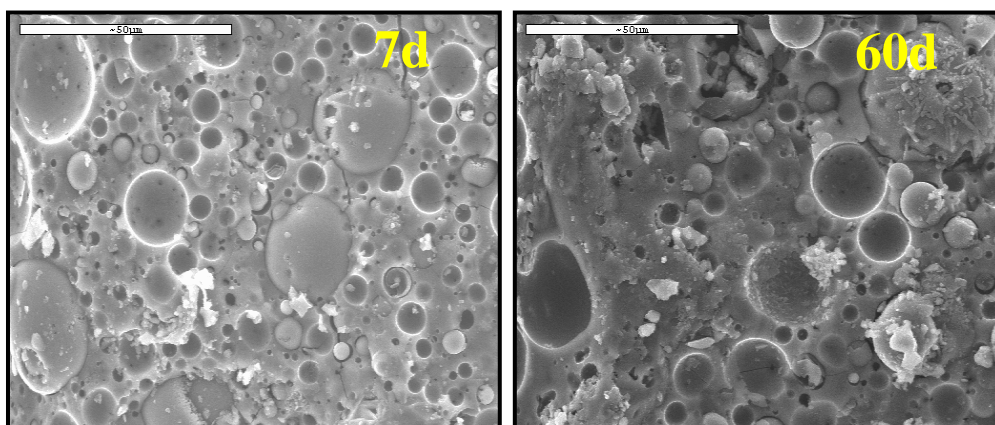
**Figura IV.2.2.1.2.4.** Detalle de la zeolita Chabacita-Na detectada en la matriz W15

En las Figuras IV.2.2.1.2.5. y IV.2.2.1.2.6. se muestra los cambios detectados en la microestructura de la ceniza volante respectivamente activada con la disolución alcalina **W50** y con la **W84** (Tabla III.1.2.1.) a lo largo del tiempo de curado (7 días y 60 días).

Estos sistemas, **W50** y **W84**, presentan una matriz muy densa y compacta desde edades iniciales. La continuidad de la fase gel sólo se ve interrumpida por la presencia de partículas de ceniza que todavía no han reaccionado o por la presencia de huellas de esferas de ceniza e incluso también por la presencia de microfisuras. Se considera que estas microfisuras son el resultado de un conjunto de tensiones internas que se producen en el material durante el desarrollo microestructural y que el sistema tampoco puede absorber dada la escasez de poros en el mismo [19], aunque no puede descartarse que sean debidas a daños mecánicos sufridos durante la preparación de la muestra para ser observada al microscopio electrónico. La mayor compactación de estas microestructuras está probablemente relacionada con un incremento en la polimerización del gel.

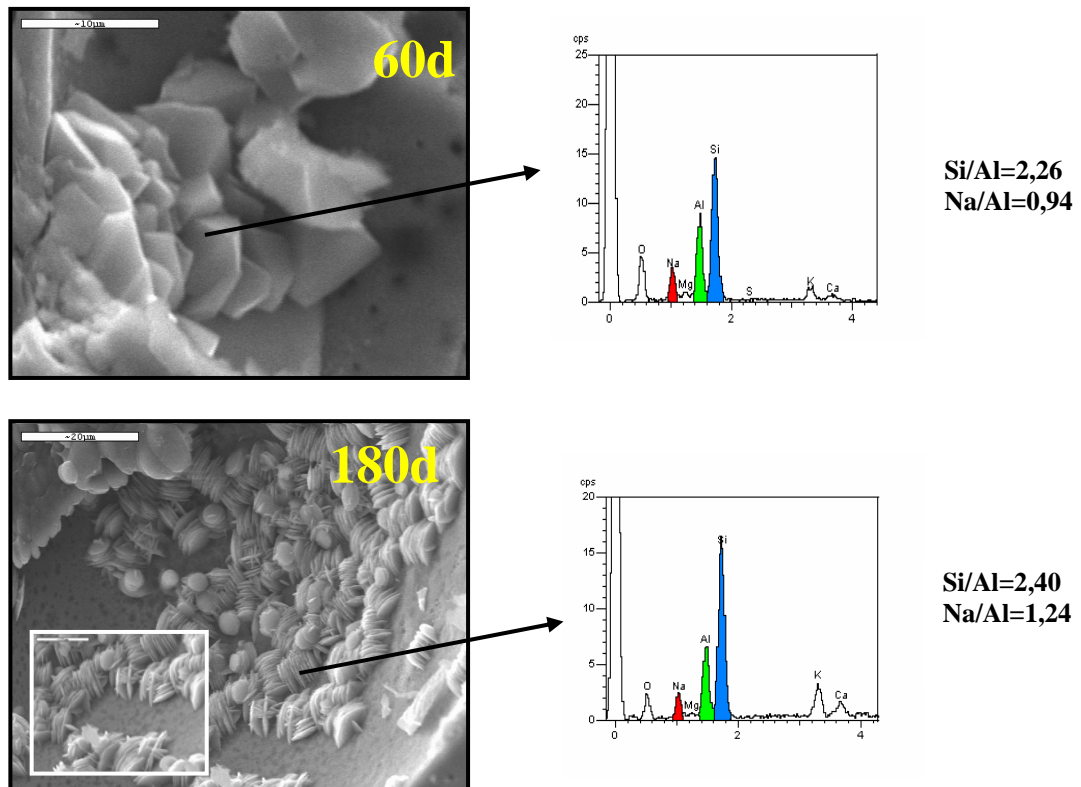


**Figura IV.2.2.1.2.5.** Microestructura de la ceniza volante activada con la disolución W50 a lo largo del tiempo.

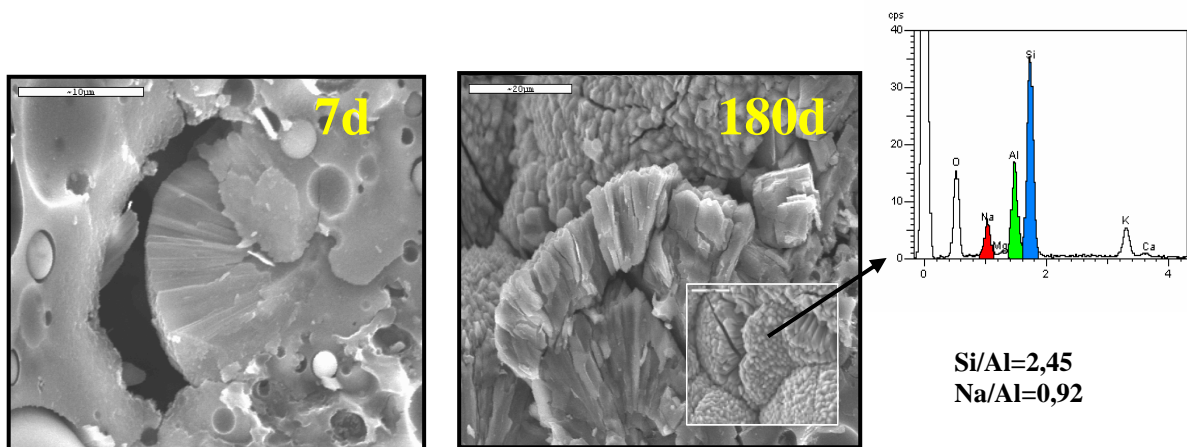


**Figura IV.2.2.1.2.6.** Microestructura de la ceniza volante activada con la disolución **W84** a lo largo del tiempo.

En estos dos sistemas de estudio se pone de manifiesto con mucha claridad que la formación de zeolitas depende del contenido de sílice soluble del medio. Como la sílice de estos sistemas tiene un mayor grado de polimerización, la reacción es más lenta y las zeolitas tardan más tiempo en formarse (ver Figura 2.1.1.3.). Para el sistema **W50** las zeolitas tienen una composición con un valor medio en Si/Al superior al de las zeolitas formadas en los sistemas **N** y **W15**, pudiéndose corresponder con la zeolita Y. La morfología cristalina de estas zeolitas es cúbica, pero tal y como se observa en la micrografía IV.2.2.1.2.7. los cubos formados no están bien definidos, lo que indica que el sistema podría requerir un mayor tiempo de curado térmico o de distintas condiciones de curado para que su desarrollo cristalino fuera perfecto. En cualquier caso las zeolitas formadas a los 180 días presentan una morfología diferente a las formadas a los 60 días, dado que se trata de otra especie zeolítica, tal y como se deduce de los resultados obtenidos por difracción de RX (Figura IV.2.1.1.). Por otra parte, para el sistema **W84** la relación media Si/Al y Na/Al de las zeolitas también es superior a la de los sistemas **N** y **W15**, pudiéndose asignar a la zeolita P, cuya morfología se corresponde con troncos prismáticos, que se apilan formando una especie de “abanicos” (ver micrografía IV.2.2.1.2.8.).



*Figura IV.2.2.1.2.7. Detalle de dos especies zeolíticas diferentes detectadas en la matriz W50.*



*Figura IV.2.2.1.2.8. Detalle de algunas fases cristalinas (zeolita tipo P) formadas en la matriz W84.*

#### **IV.2.2.2. Estudio composicional del gel prezeolítico a través de la microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM)**

El análisis elemental de los productos de reacción de todos los sistemas de trabajo se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de electrones retrodifundidos (BSEM), para ello se seleccionaron un conjunto de muestras correspondientes a las edades de: 7, 28, 90 y 180 días. En las Tablas IV.2.2.2.1., IV.2.2.2.2., IV.2.2.2.3. y IV.2.2.2.4. se detallan las relaciones Si/Al y Na/Al del gel aluminosilicato sódico de los distintos sistemas de trabajo obtenidas a través de esta técnica microscópica. El número de adquisiciones tomadas para realizar el análisis elemental de cada una de las muestras fue de 20.

*Tabla IV.2.2.2.1. Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX, obtenido de la activación de la ceniza con la disolución N.*

	Si	Al	Na	Si/Al	Na/Al
<b>7 días</b>	18,38 ± (0,48)	9,81 ± (0,58)	7,61 ± (0,52)	1,88 ± (0,14)	0,78 ± (0,08)
<b>28 días</b>	18,91 ± (0,48)	9,52 ± (0,32)	8,48 ± (0,48)	1,99 ± (0,10)	0,89 ± (0,06)
<b>90 días</b>	18,12 ± (0,42)	9,76 ± (0,28)	8,50 ± (1,03)	1,86 ± (0,10)	0,87 ± (0,08)
<b>180 días</b>	18,56 ± (0,69)	9,49 ± (0,43)	7,65 ± (0,85)	1,96 ± (0,11)	0,81 ± (0,08)

*Tabla IV.2.2.2.2. Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX, obtenido de la activación de la ceniza con la disolución W15.*

	Si	Al	Na	Si/Al	Na/Al
<b>7 días</b>	18,20 ± (0,93)	9,76 ± (1,30)	7,95 ± (0,61)	1,90 ± (0,31)	0,83 ± (0,13)
<b>28 días</b>	18,73 ± (0,49)	9,31 ± (0,44)	8,81 ± (0,51)	2,01 ± (0,11)	0,95 ± (0,07)
<b>90 días</b>	18,67 ± (0,40)	9,24 ± (0,38)	9,61 ± (0,68)	2,02 ± (0,10)	1,04 ± (0,10)
<b>180 días</b>	18,73 ± (0,70)	9,79 ± (0,92)	8,17 ± (1,05)	1,98 ± (0,20)	0,85 ± (0,16)

**Tabla IV.2.2.2.3.** Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX, obtenido de la activación de la ceniza con la disolución **W50**.

	Si	Al	Na	Si/Al	Na/Al
<b>7 días</b>	19,47 ± (0,68)	8,55 ± (0,88)	7,65 ± (0,84)	2,30 ± (0,24)	0,91 ± (0,16)
<b>28 días</b>	19,53 ± (0,44)	8,65 ± (0,54)	8,00 ± (0,65)	2,27 ± (0,16)	0,93 ± (0,08)
<b>90 días</b>	19,47 ± (0,08)	8,05 ± (0,17)	7,83 ± (0,70)	2,20 ± (0,03)	0,88 ± (0,09)
<b>180 días</b>	19,80 ± (0,79)	8,71 ± (0,80)	7,61 ± (0,54)	2,30 ± (0,31)	0,88 ± (0,16)

**Tabla IV.2.2.2.4.** Composición química del gel aluminosilicato sódico mediante BSEM/EDX, obtenido de la activación de la ceniza con la disolución **W84**.

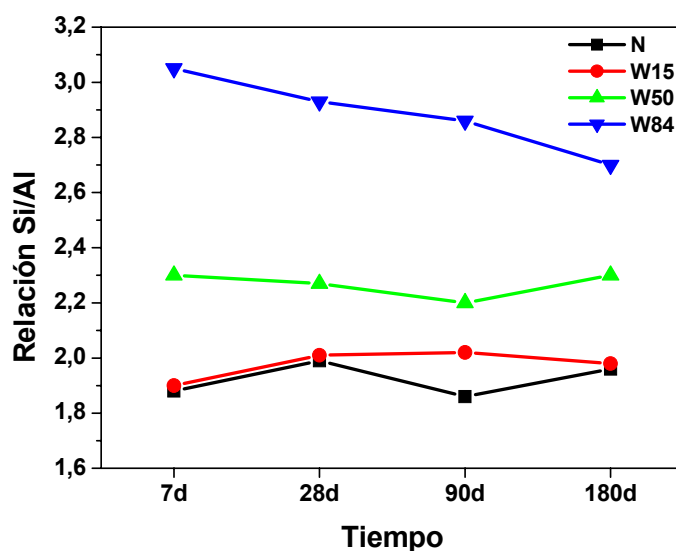
	Si	Al	Na	Si/Al	Na/Al
<b>7 días</b>	20,71 ± (0,46)	6,82 ± (0,53)	7,42 ± (0,85)	3,05 ± (0,25)	1,10 ± (0,18)
<b>28 días</b>	20,73 ± (0,32)	7,10 ± (0,42)	8,04 ± (0,56)	2,93 ± (0,21)	1,12 ± (0,12)
<b>90 días</b>	20,68 ± (0,18)	7,24 ± (0,43)	8,11 ± (0,82)	2,86 ± (0,19)	1,12 ± (0,18)
<b>180 días</b>	20,37 ± (0,36)	7,66 ± (0,95)	7,25 ± (0,50)	2,70 ± (0,39)	0,96 ± (0,16)

La composición química elemental del gel de aluminosilicato se basa principalmente en un contenido mayoritario de silicio, aluminio y sodio y en pequeños porcentajes de calcio, magnesio, potasio y hierro. Esta investigación se centra en el estudio de los principales elementos que constituyen el gel. Se observa que la composición del gel experimenta variaciones en función de la sílice soluble del medio y del tiempo de curado térmico (ver Tablas IV.2.2.2.1., IV.2.2.2.2., IV.2.2.2.3. y IV.2.2.2.4.).

Todo parece indicar que un incremento del contenido de sílice soluble en la disolución activadora se traduce en una relación Si/Al del gel de aluminosilicato sódico superior. La relación Si/Al del gel formado en los sistemas **N** y **W15** es similar, ya que

la cantidad de sílice soluble que aporta la disolución **W15** es relativamente pequeña. Mientras que para los sistemas **W50** y **W84** donde el aporte de sílice soluble de las disoluciones es mayor, los geles precipitados tienen una mayor relación Si/Al. Por otra parte, la relación Na/Al del gel de todos los sistemas está próxima a la unidad, siendo dicha relación ligeramente superior en el sistema **W84**.

El factor tiempo de reacción tiene diferentes efectos en estos materiales. Mientras que en los sistemas **N** y **W15**, los geles se van enriqueciendo en silicio lentamente con el tiempo de curado, en el sistema **W50** la relación Si/Al del gel se mantiene prácticamente constante y finalmente en el sistema **W84**, dicha relación disminuye con el tiempo de reacción (ver Figura IV.2.2.2.1.).



**Figura IV.2.2.2.1..** Evolución de la relación Si/Al del gel de aluminosilicato sódico de los distintos sistemas en el tiempo de reacción.

Todo ello nos hace pensar que la adición de sílice soluble afecta mucho a las etapas intermedias de la reacción de activación pero no influye decisivamente en el resultado final y es por eso que la relación Si/Al de todos los geles formados tiende a igualarse con el tiempo de reacción.

### **IV.3. CARACTERIZACIÓN NANOESTRUCTURAL DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

En trabajos previos se había observado la posibilidad de que el gel prezeolítico contuviera partículas nanocristalinas en su interior. Provis et al. [20] consideran a los polímeros inorgánicos como una aglomeración de fases zeolíticas unidas a un gel de aluminosilicato. Además Kriven et al. [21] confirman a través de TEM (microscopía electrónica de transmisión) la naturaleza amorfa del polímero inorgánico, pero destacando la presencia de partículas nanocristalinas, haciendo que su textura sea nanoporosa.

Mintova et al. [22] de hecho demostraron que el crecimiento de zeolitas se inicia con la formación de nanocristales dentro de las partículas del gel amorfo. Esto justifica la existencia de regiones con diferentes grados de cristalinidad: rangos de mayor cristalinidad, nanocristalinos o policristalinos dentro de una amorfidad total. Resultados similares fueron obtenidos por Xu et al. [23] a través de difracción de electrones.

Teniendo en cuenta todos estos trabajos se decide hacer una caracterización nanoestructural del material, esta caracterización se llevo a cabo empleando la técnica de espectroscopia infrarroja y la resonancia magnética nuclear.

#### **IV.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

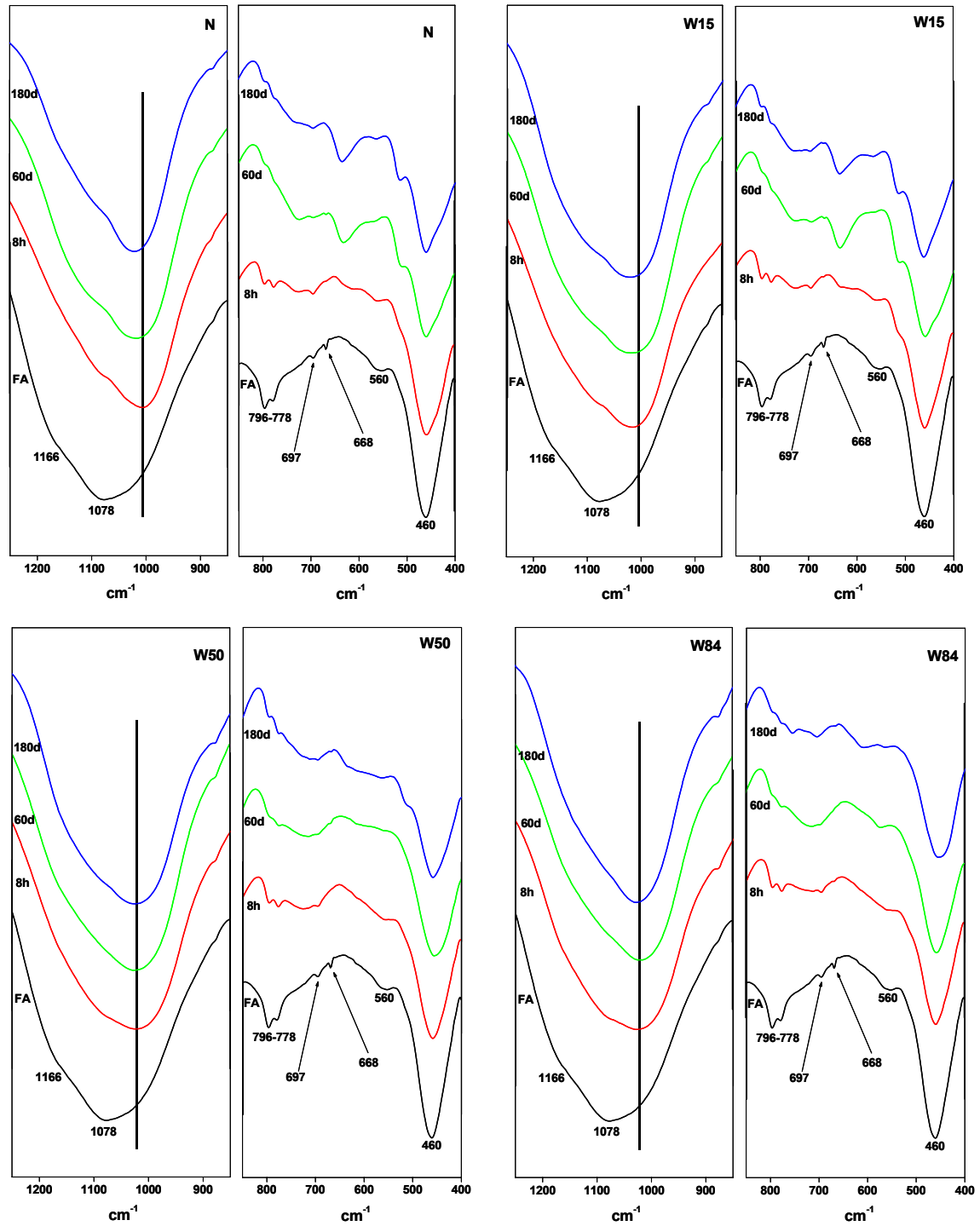
A continuación se presentan los resultados obtenidos al caracterizar por espectroscopía infrarroja los productos formados en la activación alcalina de la ceniza con las distintas disoluciones de trabajo.

En la Figura IV.3.1.1. se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por espectroscopia infrarroja de los materiales resultantes. Estos materiales están formados por ceniza que aún no ha reaccionado (fase vítrea + fases cristalinas), y por los productos de reacción (gel de aluminosilicato sódico como producto mayoritario y zeolitas cristalinas como fases minoritarias). Todos estos productos están constituidos básicamente por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , aunque sus ordenamientos estructurales son diferentes. En cualquier caso, la interpretación de los espectros FTIR puede llegar a ser muy difícil dado que las vibraciones de los enlaces de estos compuestos se pueden solapar entre sí y por lo tanto dificultar la interpretación de los resultados. Por ello, con el objetivo de profundizar en el conocimiento de la nanoestructura de los materiales generados como consecuencia del proceso de activación alcalina de nuestra ceniza volante, se realizó un estudio muy pormenorizado de los espectros FTIR tanto en función del tiempo de curado térmico como del contenido de sílice soluble en el sistema de partida.

El gel de aluminosilicato sódico presenta dos bandas características, una banda ancha que aparece en torno a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si, Al) y otra banda que aparece a  $460\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de deformación de los enlaces T-O-T.

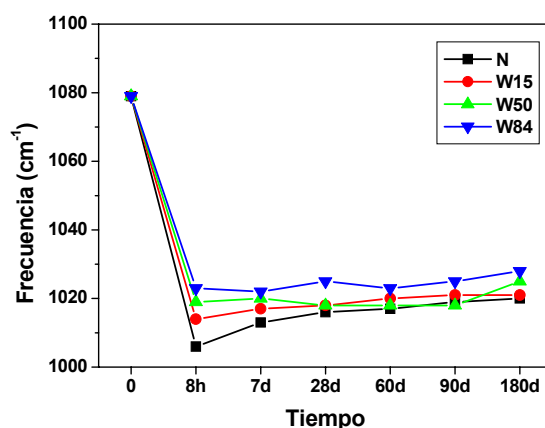
En los primeros momentos de la reacción, la ceniza volante al contacto con la disolución alcalina activadora disuelve su componente vítreo e inmediatamente después precipita un producto de reacción, gel de aluminosilicato sódico, con un relación Si/Al cercana a la unidad [5,10,14]. Este hecho se justifica porque los enlaces Al-O son más débiles que los enlaces Si-O y por lo tanto se rompen más fácilmente. Cuando la reacción progresa, la fuente de aluminio se agota pero el silicio se sigue incorporando al medio. De esta forma el gel de aluminosilicato formado, a medida que la reacción avanza, se enriquece gradualmente en silicio. Este proceso se manifiesta en los espectros IR en un desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O hacia frecuencias superiores [24].





*Figura IV.3.1.1. Espectros FTIR de la ceniza original y de la ceniza térmicamente activada a 85°C con los distintos activadores durante diferentes periodos de tiempo: 8 horas, 60 días y 180 días.*

En la Figura IV.3.1.2. se representan dichos desplazamientos. En primer lugar hay que destacar en los sistemas **N** y **W15** el movimiento pendular que presentan los desplazamientos de la citada banda en función del tiempo de curado; primero se desplaza hacia frecuencias más bajas para luego desplazarse hacia frecuencias más altas, comportamiento que ya fue observado en un trabajo previo [24]. En dicho trabajo este movimiento pendular se relacionó con la formación consecutiva de dos geles diferentes: Un Gel primario (Gel 1) rico en Al, que evoluciona hacia la formación de un gel más rico en Si (Gel 2) responsable del desarrollo mecánico resistente del material. En segundo lugar también hay que destacar el hecho de que incrementar el contenido de sílice soluble en el sistema (sistema **W50** y **W84**) rebaja ligeramente la magnitud de dichos desplazamientos (ver Figura IV.3.1.2.). Ello se debe a que el aumento del porcentaje de sílice favorece la formación, desde tempranas edades de geles con una mayor relación Si/Al. Sin embargo, en el sistema **W84** como se podrá ver más adelante (apartado IV.3.2.), los compuestos formados a primeras edades presentan una menor relación Si/Al. Esto se puede deber a una cinética de reacción más lenta provocada por la presencia en la disolución de especies con un alto grado de polimerización, y consecuentemente a la existencia de un mayor contenido de ceniza sin reaccionar, lo que haría que la posición de la banda T-O se desplazase a frecuencias mayores, ya que la banda T-O de la ceniza sin reaccionar aparece a frecuencias superiores ( $1078\text{ cm}^{-1}$ ).

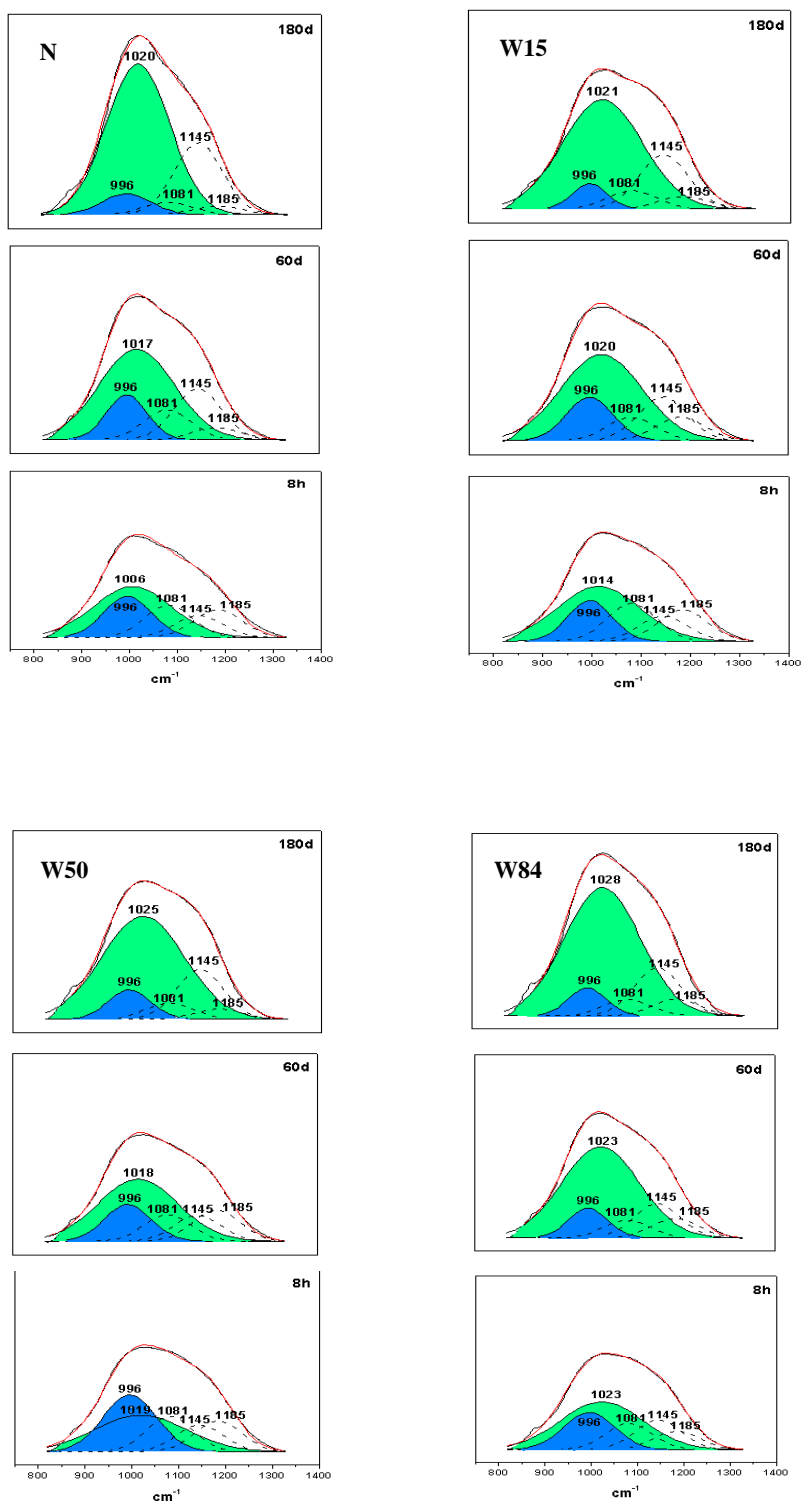


**Figura IV.3.1.2.** Desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O en función del tiempo para cada sistema.

Por otro lado, la banda que aparece a  $460\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de deformación de los enlaces T-O-T apenas modifica su posición, ya que no es sensible a la sustitución de aluminio.

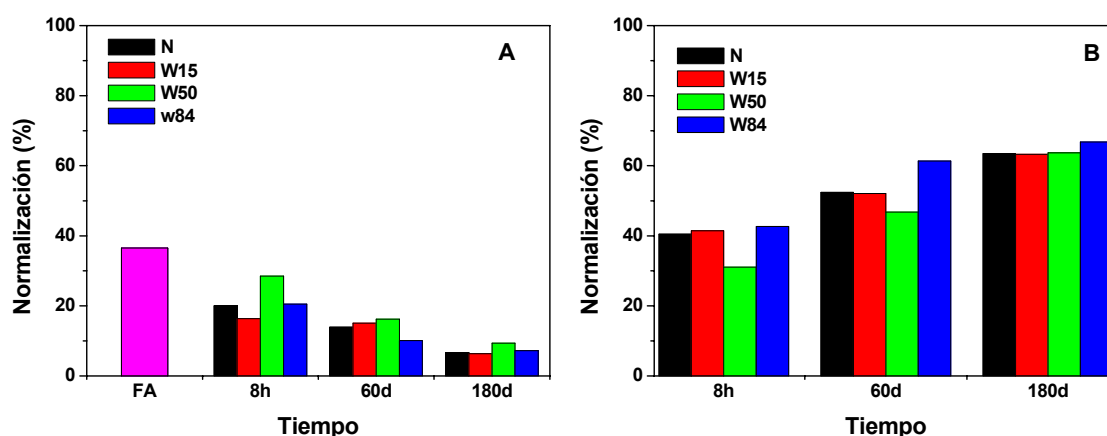
A continuación se pasa a describir con detalle los resultados obtenidos de este estudio tanto en lo que respecta a la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O (región comprendida entre  $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ), como a la zona del espectro entre  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (zona donde aparecen las bandas de las vibraciones externas de las diferentes estructuras cíclicas que existen en los silicatos y los aluminosilicatos, y que se forman por la conexión de tetraedros  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  a través de átomos de oxígeno puente) [25]).

***Banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O.*** Para la asignación y el análisis semicuantitativo de las fases que contribuyen a conformar esta banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O se llevó a cabo una deconvolución, utilizando el mismo programa informático anteriormente descrito (apartado III.1.1.3.2). Para realizar el ajuste se utilizaron funciones Gaussianas. El coeficiente de regresión ( $r^2$ ) osciló entre 0,99927 y 0,98968. La deconvolución de esta banda se realizó asumiendo constante la anchura de las componentes correspondientes a las fases que componían la ceniza original (cuando esto era posible) y fijando su posición. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.3.1.3.. Así las señales que aparecen a  $996\text{ cm}^{-1}$ , a  $1081\text{ cm}^{-1}$  y a  $1185\text{ cm}^{-1}$  se asocian una vez más y respectivamente a la fase vítrea de la ceniza volante que no ha reaccionado, al cuarzo y a la mullita (ver Figura III.1.1.3.2.2.), mientras que la nueva componente que aparece hacia  $1025\text{-}1006\text{ cm}^{-1}$  (posición que varía en función de la disolución activadora y del tiempo de curado térmico) se asigna al gel de aluminosilicato sódico formado como consecuencia del proceso de activación. Finalmente con respecto a la componente de  $1145\text{ cm}^{-1}$ , se considera que tanto el cuarzo como la mullita contribuyen a su presencia.



**Figura IV.3.1.3.** Espectros deconvolutados de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O de la ceniza activada con las distintas disoluciones para los diferentes tiempos de reacción. La componente verde se corresponde al gel de aluminosilicato sódico formado y la componente azul se asigna al contenido de fase vítrea de la ceniza original.

Posteriormente, se hizo un estudio comparativo de la evolución con el tiempo de las fases que constituyen la ceniza activada, concretamente de la fase vítrea presente en la ceniza original y del gel de aluminosilicato sódico. Es razonable pensar que la banda asociada a la componente vítrea de la ceniza  $996\text{cm}^{-1}$ , debería disminuir su intensidad en función del tiempo; mientras que debería aumentar la intensidad de la banda del gel de aluminosilicato (principal producto de reacción). En la Figura IV.3.1.4. se representa la evolución de estas bandas en función del tiempo para cada uno de los sistemas de trabajo (para hacer esta representación se hizo una normalización proporcional de las distintas fases que constituyen la ceniza volante activada para cada caso (ver Figura IV.3.1.3.) que consistió en sumar el área de todas las fases para posteriormente expresar las áreas en tanto por ciento). En todos los sistemas se observa que con el incremento del tiempo de curado térmico, la cantidad de fase vítrea de la ceniza original disminuye mientras que la del gel de aluminosilicato sódico aumenta.



**Figura IV.3.1.4.** Evolución comparativa con el tiempo de las distintas fases que constituyen la ceniza volante activada para cada sistema. A: banda  $996\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la fase vítrea presente en la ceniza original y B: banda  $1025\text{-}1006\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al gel de aluminosilicato sódico, principal producto de reacción.

En la Figura IV.3.1.4. también se observa como la banda de  $996\text{ cm}^{-1}$  asociada con la fase vítrea de la ceniza tiene un área mayor para el sistema **W50** y el sistema **W84** a primeras edades. Esto se debe a que cuando se añade una cantidad importante de sílice soluble ( $>2\%$ ) y esta sílice se encuentra a su vez muy polimerizada (como es este caso) la cinética de reacción se ralentiza. Bell et al. [26-28] demuestran que los aniones aluminato reaccionan preferentemente con aniones silicato de baja conectividad

(monómeros y dímeros). Por lo tanto en nuestro caso, la disolución **W15** que tiene un elevado número de monómeros formará con relativa rapidez el aluminosilicato alcalino, ya que estas unidades tienden a reaccionar con los aniones aluminato procedentes de la disolución de la ceniza volante. Es por ello que el proceso está cinéticamente favorecido frente al sistema **N** sin silicatos solubles adicionales. Sin embargo no ocurre lo mismo con los sistemas **W50** y **W84** donde el contenido de silicatos solubles y su grado de polimerización es mayor. De cualquier manera, según progresa la reacción en el tiempo la cantidad de producto de reacción de todos los sistemas tiende a igualarse ya que con el tiempo parece que las cinéticas también se igualan (ver Figura IV.3.1.4.B).

*Zona entre 800-500  $\text{cm}^{-1}$ .* En este rango espectral se observa la aparición de diferentes bandas cuando la ceniza volante se activa con las diferentes disoluciones alcalinas. En esta zona del espectro aparecen las bandas de vibración de las denominadas unidades estructurales secundarias (SBU), que dan información del entorno de un determinado tetraedro en estructuras bi o tridimensionales (enlaces a tetraedros  $\text{TO}_4$ ,  $\text{T}=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ), del número de unidades que hay en el anillo y del tipo de anillo (sencillo (S) o doble (D)) [29,30]. En estructuras tipo anillo existen dos clases de vibraciones externas: las “lattice” y las “pseudolattice” [31,32]. Las primeras aparecen a frecuencias menores de  $400\text{ cm}^{-1}$  y las “pseudolattice” aparecen a frecuencias mayores ( $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ). En la zona de barrido de nuestros espectros (ver Fig. IV.3.1.1.) solo podemos observar las “pseudolattice”.

De acuerdo con la bibliografía [31,33] estas bandas “pseudolattice” (entre  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) en aluminosilicatos se asocian con la presencia de anillos de diferente número de unidades, anillos que a su vez pueden unirse entre sí para formar estructuras tridimensionales. El incremento del número de unidades del anillo desplaza la banda de vibraciones hacia frecuencias menores: así dicha banda aparece a  $720\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  para los anillos de 3 unidades, a  $650\text{ cm}^{-1}$  para anillos de 4 unidades y a  $620\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  para el caso de anillos de 6 unidades.

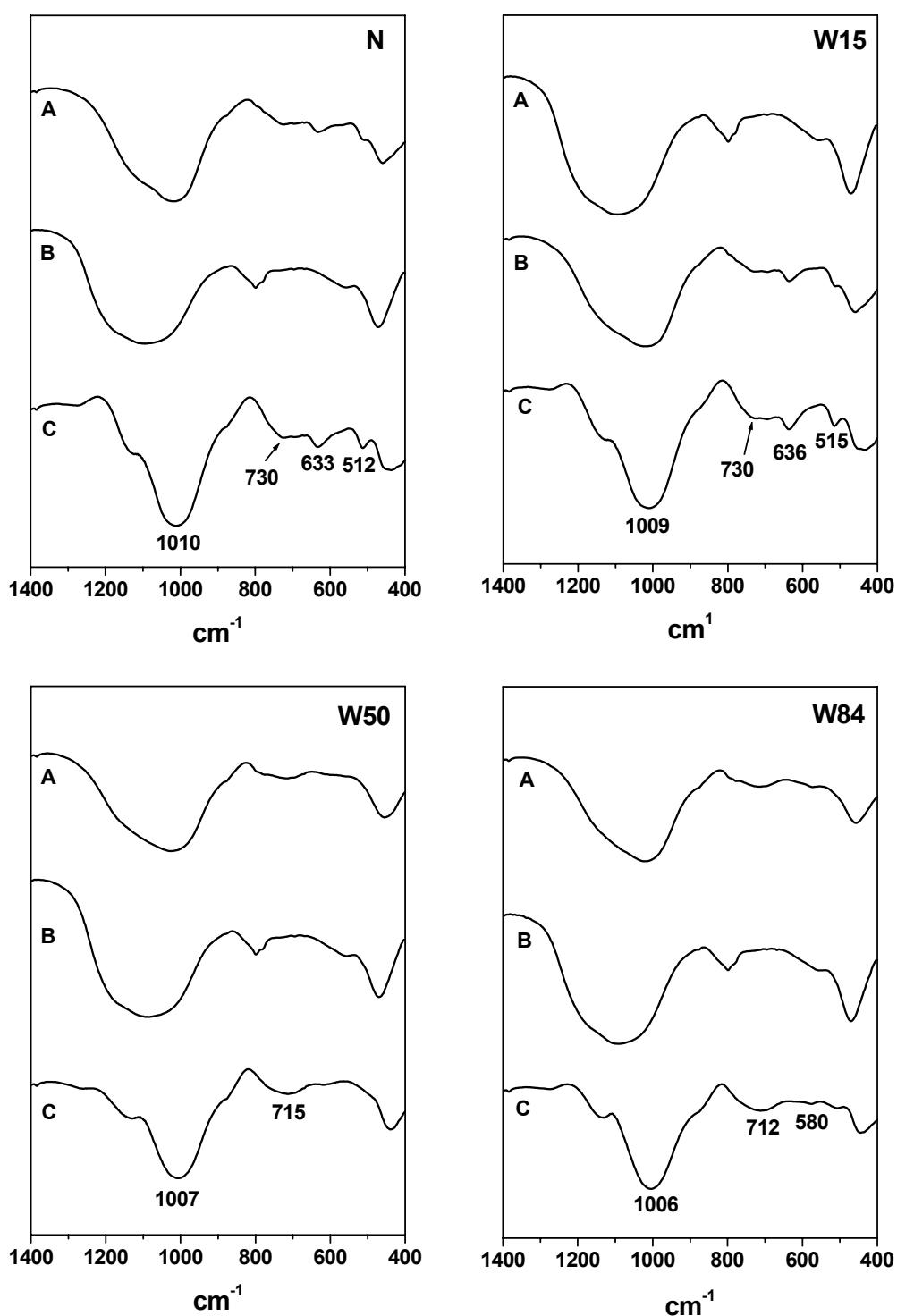
En los espectros de IR en realidad se tiene un solapamiento de las bandas de vibración asociadas a los nuevos productos formados y las bandas de la ceniza de partida que queda sin reaccionar. Ello dificulta en gran medida su correcta interpretación. Por ello se recurrió a un ataque selectivo que permitiera separar ambos

materiales. Este ataque se realizó con una disolución de HCl 1:20 (en volumen), seguidamente se hizo una resta de espectros, tal y como se presenta a continuación.

#### **IV.3.1.1. Ataque selectivo de las cenizas activadas**

El ataque de la ceniza activada con la disolución HCl 1:20 como se indicó en el apartado III.2.3.2. tiene como objetivo disolver los productos de reacción (gel de aluminosilicato sódico y zeolitas) [7,8], mientras que en el residuo insoluble queda la ceniza que aún no ha reaccionado (fase vítrea, mullita y cuarzo). Si al espectro de la ceniza activada (espectros A, Figura IV.3.1.1.1.) se le resta el espectro del residuo insoluble en HCl (espectros B, Figura IV.3.1.1.1.) obtenemos el espectro de los productos de reacción (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.) [6]. Si bien este estudio se realizó tanto a 8 horas como a 60 y 180 días, en la Figura IV.3.1.1.1.a modo de ejemplo sólo se presentan los resultados obtenidos para las cuatro matrices estudiadas a la edad de 60 días. Sin embargo en la Tabla IV.3.1.1.1. se da información sobre las posiciones de las bandas de los espectros a todas las edades de estudio. El análisis de estos espectros indica que la posición, anchura e intensidad de las bandas formadas difieren unas de otras en función de la disolución alcalina empleada en el proceso de activación y también del tiempo de reacción.

***Banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O.*** Los espectros de la Figura IV.3.1.1.1. ponen de manifiesto que el máximo de esta banda aparece a frecuencias ligeramente menores que los valores asignados a la componente del gel en la Figura IV.3.1.3.. Esta diferencia es más significativa en las matrices **W50** y **W84**. Entendemos que dicha diferencia está muy relacionada con los tratamientos matemáticos de deconvolución de bandas y de sustracción de espectros que pueden generar errores acumulativos.



*Figura IV.3.1.1.1. A, IR de la ceniza activada; B, IR del residuo insoluble cuando la muestra es atacada con HCl 1:20; C, IR de los espectros resta “espectro de la ceniza activada-espectro de la muestra atacada”, a la edad de 60 días.*



**Tabla IV.3.1.1.1.** Las bandas del espectro de FTIR de los productos de reacción de todos los sistemas a lo largo del tiempo.

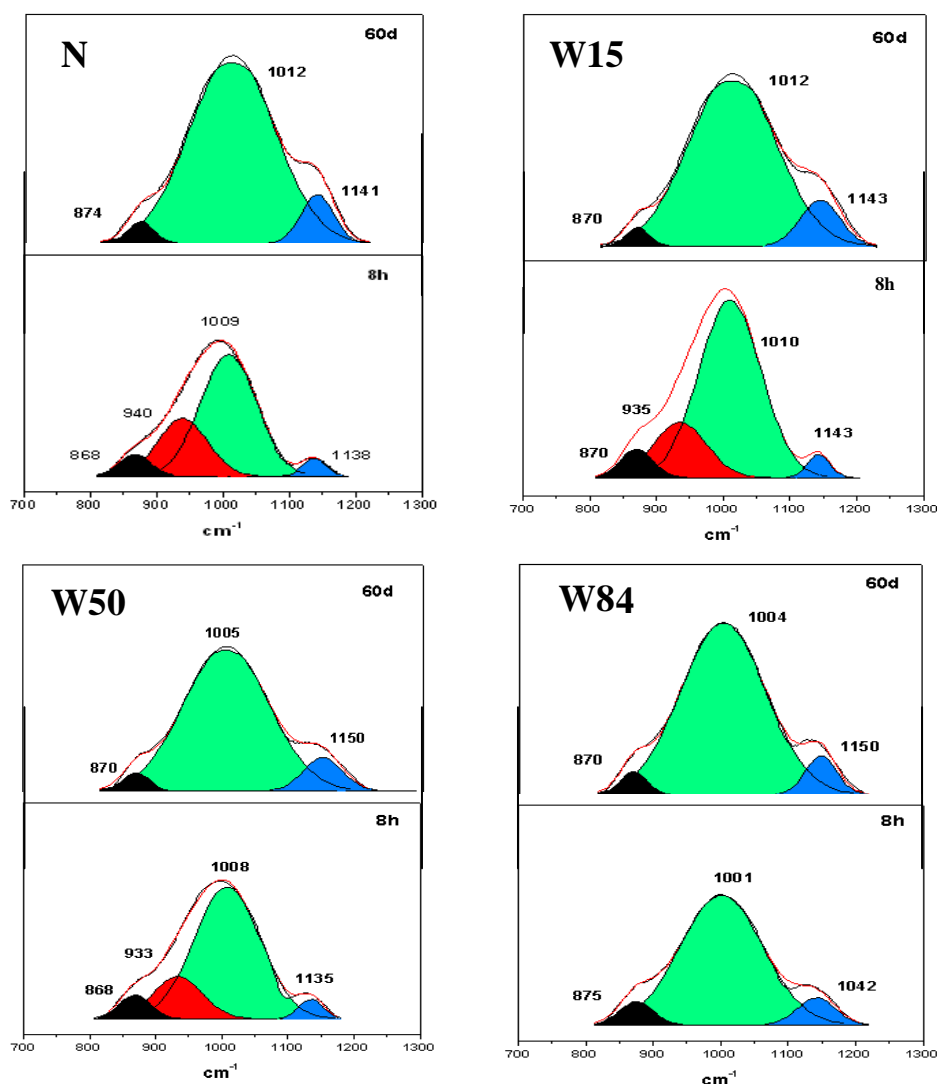
Bandas	SISTEMA N (cm <sup>-1</sup> )			<sup>1</sup> Zeolitas de referencia (cm <sup>-1</sup> )		
	8h	60d	180d	<sup>2</sup> HS <sup>[34-36]</sup>	<sup>3</sup> HE <sup>[29,37]</sup>	
Tensión asimétrica	993	1010	1014			
Anillo sencillo	733	730	733	729		
Anillo doble	633	633	637		635	
	510	512	516		516	
Deformación	438	447	443			
Bandas	SISTEMA W15 (cm <sup>-1</sup> )			<sup>1</sup> Zeolitas de referencia (cm <sup>-1</sup> )		
	8h	60d	180d	<sup>2</sup> HS <sup>[34-36]</sup>	<sup>3</sup> HE <sup>[29,37]</sup>	
Tensión asimétrica	999	1009	1018			
Anillo sencillo	729	730	729	729		
Anillo doble	636	636	636		635	
	515	515	514		516	
Deformación	440	450	451			
Bandas	SISTEMA W50(cm <sup>-1</sup> )			<sup>1</sup> Zeolitas de referencia (cm <sup>-1</sup> )		
	8h	60d	180d	<sup>3</sup> HE <sup>[29,37]</sup>	<sup>4</sup> X <sup>[29,37,38]</sup>	<sup>5</sup> P <sup>[29,37,39]</sup>
Tensión asimétrica	998	1007	1020			
Anillo sencillo	717	715	712		720	712
Anillo doble			637	635		
			515	516		597
Deformación	446	447	446			
Bandas	SISTEMA W84 (cm <sup>-1</sup> )			<sup>1</sup> Zeolitas de referencia (cm <sup>-1</sup> )		
	8h	60d	180d	<sup>5</sup> P <sup>[29,37,39]</sup>		
Tensión asimétrica	1002	1006	1021			
Anillo sencillo	711	712	711		712	
Anillo doble		580	608		597	
Deformación	447	448	441			

(1) No se presentan las otras bandas de vibración de estas zeolitas porque solapan con las bandas de tensión asimétrica y simétrica y con las bandas de deformación del gel, del cuarzo o de la mullita.

(2) HS= Hidroxisodalita; (3) HE= Chabacita-Na; (4) Y= zeolita Y; (5) P= zeolita P.

Para profundizar en el estudio de esta banda asociada al gel aluminosilicato alcalino, también se realizó una deconvolución de la misma. En la Figura IV.3.1.1.2. se pueden observar los espectros de deconvolución de dicha banda para los sistemas activados con las cuatro disoluciones alcalinas a las edades de 8 horas y 60 días. En

dicha banda se pueden distinguir entre dos tipos de enlaces Si-O: enlaces puente Si-O (Si) y enlaces terminales Si-O<sup>-</sup>; ambos se localizan en el rango de frecuencias 1100-900cm<sup>-1</sup> [40-42]. Las bandas originadas por las vibraciones puentes aparecen a frecuencias mayores debido a que poseen una mayor constante de fuerza.



**Figura IV.3.1.1.2.** Espectros de deconvolución de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O del gel en cada sistema a diferentes edades.

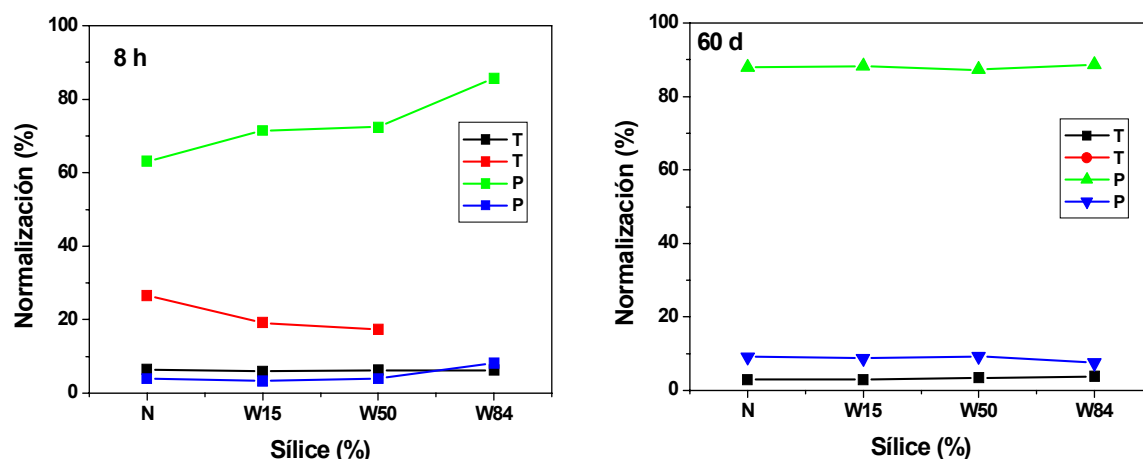
En las pastas activadas con la disolución *N* (Figura IV.3.1.1.2.N), a la edad de 8 horas se observa un doblete a 1138 y 1009 cm<sup>-1</sup> que se corresponde a las vibraciones puente Si-O-Si, y otro doblete a 940 y 868 cm<sup>-1</sup> que se corresponde a las vibraciones terminales Si-O<sup>-</sup>. Cuando se incrementa el tiempo de curado térmico la estructura del aluminosilicato se va polimerizando y se va ordenando, por lo que el número de enlaces

punto aumenta. Este hecho es responsable de que el doblete que se corresponde con dichas vibraciones se intensifique. Todo lo contrario ocurre con las vibraciones de los enlaces terminales: cuando se incrementa el tiempo de curado térmico los espectros presentan únicamente tres bandas (1148, 1016 y 870  $\text{cm}^{-1}$ ); la banda de 940  $\text{cm}^{-1}$  disminuye tanto en intensidad que apenas se hace visible.

En las pastas activadas con la disolución **W15** (Figura IV.3.1.1.2.**W15**), a la edad de 8 horas se puede observar también un doblete a 1143 y 1010  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponde a las vibraciones puente Si-O-Si, y otro doblete a 935 y 870  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponde a las vibraciones terminales Si-O<sup>-</sup>. Al igual que ocurría cuando se activaba con la disolución N, la estructura del aluminosilicato sódico se polimeriza y se ordena con el paso del tiempo de reacción. Es decir, de nuevo aumenta la intensidad de las bandas de los enlaces puente por lo que el espectro presenta sólo tres bandas (1145, 1018 y 870  $\text{cm}^{-1}$ ).

En las pastas activadas con la disolución **W50** (Figura IV.3.1.1.2.**W50**) a la edad de 8 horas de nuevo se observa el doblete a 1135 y 1008  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones puente Si-O-Si) y el doblete a 933 y 868  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones terminales Si-O<sup>-</sup>). En este caso ocurre lo mismo que en los casos anteriores como consecuencia de prolongar el tiempo de curado térmico. Sin embargo cuando se utiliza la disolución **W84** (Figura IV.3.1.1.2.**W84**) a la edad de 8 horas no aparece la banda de 933  $\text{cm}^{-1}$  de enlaces terminales. El sistema **W84**, tiene un grado de polimerización (nº de enlaces puente) muy elevado, por lo que la intensidad de las vibraciones de los enlaces puente aumentan considerablemente. Con el paso del tiempo, el doblete 1150 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones puente) se intensifica y la banda de 875  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones terminales) disminuye. En definitiva el gel de aluminosilicato sódico se polimeriza y se ordena.

En la Figura IV.3.1.1.3. se representa el efecto del contenido de sílice soluble presente en la disolución activadora sobre la evolución del área espectral correspondiente a los enlaces Si-O de la banda de tensión del gel. La intensidad del doblete 1138-1009  $\text{cm}^{-1}$  aumenta con el incremento del contenido de sílice soluble y aumenta al prolongar el tiempo de curado térmico en detrimento de la intensidad del doblete de los enlaces terminales Si-O<sup>-</sup> detectados a 940 y 868  $\text{cm}^{-1}$  [43].



**Figura IV.3.1.1.3.** Influencia del contenido de sílice soluble en el área de los distintos enlaces Si-O del gel. T, vibración de los enlaces terminales ( $870\text{ cm}^{-1}$  y  $935\text{ cm}^{-1}$ ); P, vibración de los enlaces puente ( $1008\text{ cm}^{-1}$  y  $1143\text{ cm}^{-1}$ ).

**Zona entre  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .** Cuando el material se activa con la disolución de sosa (disolución N), se detectan una serie de bandas a  $730$ ,  $633$  y  $512\text{ cm}^{-1}$  (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.N). Un pequeño aporte de sílice soluble al medio (sistema W15) apenas afecta al perfil del espectro obtenido (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.W15); de hecho se detectan las mismas bandas que en el caso anterior. Aunque a la edad de 8 horas (ver Figura IV.3.1.1.) las bandas de  $636$  y  $515\text{ cm}^{-1}$  se observan más nítidamente. Es decir, el pequeño aporte de sílice soluble parece favorecer la cinética de reacción. Sin embargo cuando la cantidad de sílice soluble que se incorpora al medio aumenta sensiblemente (sistemas W50 y W84) las reacciones de activación no sólo ven alterada su cinética sino que los productos de reacción son diferentes con respecto a los sistemas previamente mencionados. Así cuando el material se activa con la disolución W50 se detecta a edades tempranas una banda que aparece a  $717\text{ cm}^{-1}$  (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.W50). Con el transcurso de la reacción a 180 días (ver Tabla IV.3.1.1.1.) se observa la presencia de otras tres nuevas bandas a  $712$ ,  $637$  y  $515\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se activa con la disolución W84, las bandas aparecen a  $712$  (banda ancha) y a  $580\text{ cm}^{-1}$  (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.W84). En la Tabla IV.3.1.1.1. se presentan las bandas del espectro de FTIR de los productos de reacción de todos los sistemas a lo largo del tiempo.

Si todo este conocimiento se aplica al caso de las cenizas activadas alcalinamente con diferentes disoluciones alcalinas se pueden hacer las siguientes

interpretaciones: La ceniza activada con la disolución *N* presenta en esta zona del espectro 3 bandas: *i*) a las 8 horas de activación una banda de baja intensidad a **730-720**  $\text{cm}^{-1}$  (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.*N*, Tabla IV.3.1.1.1.). Dicha banda se puede asociar a vibraciones de los enlaces  $\text{Al}_\text{T}\text{-O}$  asociado a estructuras ricas en aluminio, tipo Hidroxisodalita (zeolita observada por XRD), ya que su espectro de FTIR presenta tres bandas bien definidas a 729, 701 y 660  $\text{cm}^{-1}$  [34-36], las dos últimas bandas solapan con las bandas de tensión simétrica de los enlaces Si-O del cuarzo; *ii*) desde las 8 horas también se observa una banda a **635-610**  $\text{cm}^{-1}$  que aumenta de intensidad en función del tiempo. Según la bibliografía de los aluminosilicatos una banda en esta zona se asocia a vibraciones T-O de anillos de 6 unidades. Si el anillo es sencillo (S6R) dicha banda aparece en el rango de 630-610  $\text{cm}^{-1}$  [29] y si el anillo es doble (D6R) en el rango de 635-570  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Por lo tanto basándonos sólo en este dato no podemos discernir si el anillo es sencillo o doble. *iii*) No obstante si tenemos en cuenta la banda que aparece a **516-512**  $\text{cm}^{-1}$ , ésta se asocia a vibraciones T-O típicas de zeolitas de la familia de la Chabacita [37]. La Chabacita-Na fue identificada en este material por XRD. Por lo que esta banda (635-610  $\text{cm}^{-1}$ ) definitivamente se asocia con estructuras tipo D6R.

Cuando la ceniza se activa con la disolución *W15* (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.*W15*) el correspondiente espectro FTIR presenta las mismas bandas que en el sistema anterior, aunque con la diferencia de que la banda que aparece a 516-512  $\text{cm}^{-1}$  se observa ya a las 8 horas de reacción. La incorporación de una pequeña cantidad de sílice soluble en forma monomérica parece que acelera las reacciones de activación.

Finalmente en los sistemas *W50* y *W84*, donde el contenido de sílice soluble incorporado con la disolución activadora aumenta progresivamente, se forman productos diferentes. Cuando la ceniza se activa con la disolución *W50* el espectro FTIR (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.*W50*) presenta una banda muy ancha en **725-710**  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda ancha se asigna a las vibraciones T-O de anillos de 4 unidades. En los respectivos difractogramas del sistema *W50* se observó la zeolita Y (perteneciente a la familia de la Faujasita). Las unidades estructurales básicas de la Faujasita son los anillos dobles de 6 unidades, por lo tanto el espectro FTIR debería presentar una banda a 635-570  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración T-O de este tipo de estructura, banda que según Mozgawa no se detecta en este tipo de zeolitas [29,37]. Sin embargo en este espectro se observan unas bandas a 720  $\text{cm}^{-1}$  (asignadas a las vibraciones T-O de anillos de 4

unidades) que mantienen unidos los anillos dobles de 6 unidades [38]. Según avanza la reacción con el tiempo (180 días) se detectan unas nuevas bandas a **637** y **515**  $\text{cm}^{-1}$ , que se pueden asignar a la Chabacita-Na, y otra banda muy ancha a **712**  $\text{cm}^{-1}$ , que se puede asociar a la zeolita P. Ambas especies cristalinas se han identificado por difracción de RX.

Cuando la ceniza se activa con la disolución **W84** el espectro FTIR (espectro C, Figura IV.3.1.1.1.**W84**) presenta una banda a **730-710**  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia a vibraciones T-O del anillo sencillo de 4 unidades (S4R) [29]. Este tipo de estructura es característica de las zeolitas del tipo de la Gismondina. La banda que aparece a 610-580  $\text{cm}^{-1}$  también se puede asociar a vibraciones T-O característica de esta familia de zeolitas. La zeolita P que pertenece a la familia de la Gismondina, concuerda con los datos obtenidos por difracción de RX [37,39].

*En resumen, cuando se añade un mayor porcentaje de sílice soluble al sistema, esta sílice está más polimerizada (trímeros cíclicos, etc.); se trata de especies que tienen mayor número de enlaces Si-O puente que de enlaces Si-O terminales (a diferencia de los monómeros o dímeros). Esta sílice polimerizada reacciona más lentamente con los aluminatos de la ceniza volante, ya que su movilidad está más limitada por tener un tamaño mayor; por este motivo el gel que se forma en el sistema W84 a las 8 horas carece de una de las vibraciones terminales (933  $\text{cm}^{-1}$ ).*

*Con el paso del tiempo de curado térmico el gel se polimeriza y se ordena. La intensidad del doblete de los enlaces puente Si-O-Si (1138-1009  $\text{cm}^{-1}$ ) aumenta con respecto a la intensidad del doblete de los enlaces terminales Si-O (940-868  $\text{cm}^{-1}$ ).*

*Además la incorporación de una mayor cantidad de sílice soluble al medio ralentiza la formación de zeolitas y éstas son más ricas en sílice.*

#### IV.3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

La técnica MAS NMR permite interpretar la disposición atómica de los esqueletos nanoestructurales de los materiales así como la interacción entre átomos de

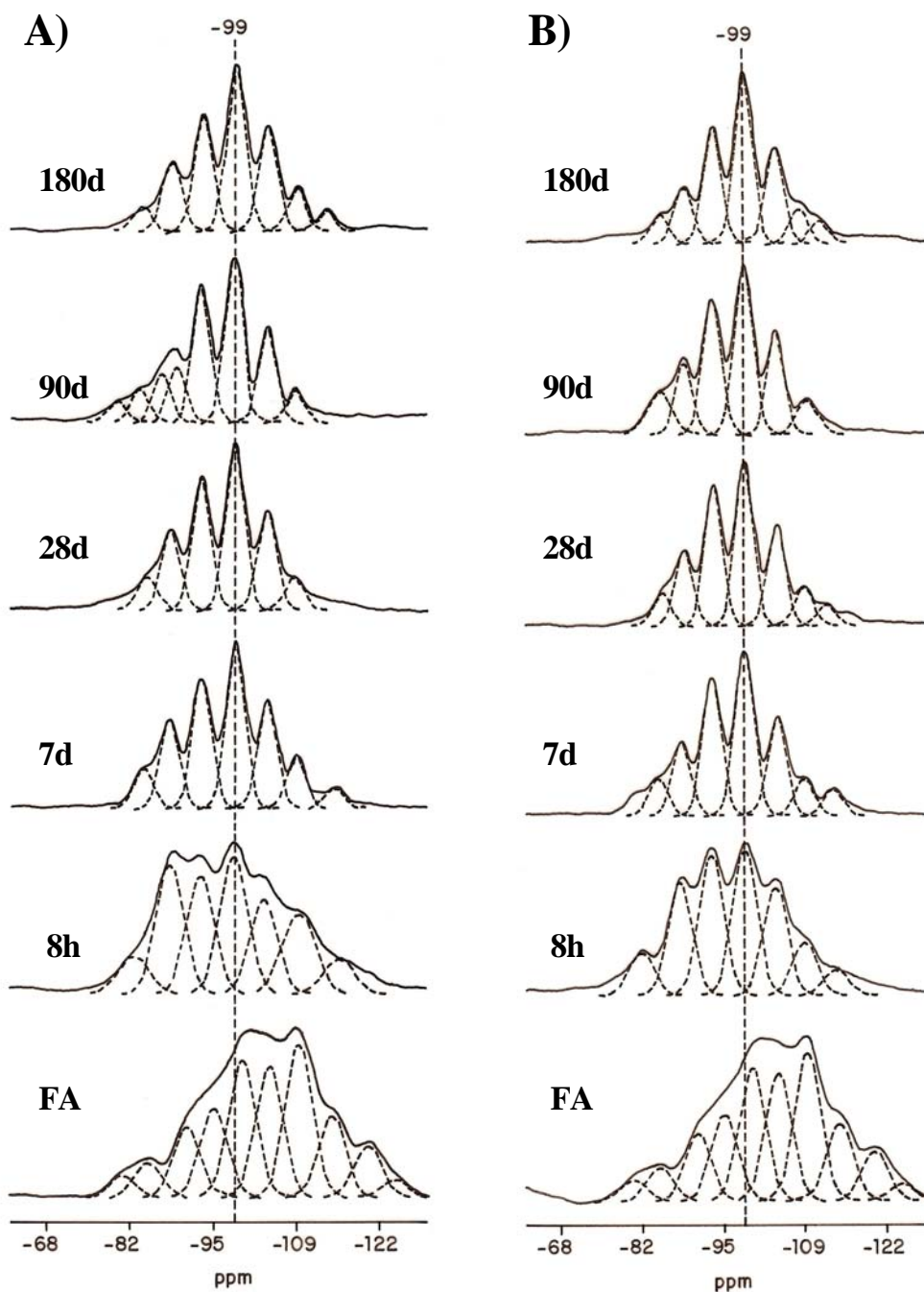
diferente naturaleza. En definitiva, dicha técnica nos aporta datos complementarios al resto de técnicas para estudiar la nanoestructura de los productos de reacción originados en la activación alcalina de cenizas volantes. En esta tesis doctoral se presentan datos de MAS NMR del  $^{29}\text{Si}$ , del  $^{27}\text{Al}$  y del  $^{23}\text{Na}$ .

#### **IV.3.2.1. Estudio del $^{29}\text{Si}$**

En las Figuras IV.3.2.1.1. y IV.3.2.1.2., se muestran los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con las diferentes disoluciones alcalinas. Los cambios detectados en los espectros de ambas figuras ilustran las transformaciones químicas y nanoestructurales que tienen lugar a lo largo del tiempo como consecuencia del proceso de activación alcalina del material de partida (ceniza volante). Para realizar la asignación y cuantificación de las señales de los espectros se llevó a cabo una deconvolución Gaussiana de las mismas usando idéntica asignación de picos que en estudios anteriores de materiales de naturaleza aluminosilícica [5,10,44,45] y aplicando el programa informático WIN NMR 1D. Con esta herramienta matemática se consideró el espectro como un todo, y su deconvolución se llevó a cabo asumiendo constante la anchura de las bandas, cuando esto era posible. La asignación de estas señales no resultó fácil incluso teniendo en cuenta los trabajos previos realizados por diferentes autores sobre la caracterización de aluminosilicatos por MAS NMR [44,45]. A continuación se describen con detalle los resultados obtenidos:

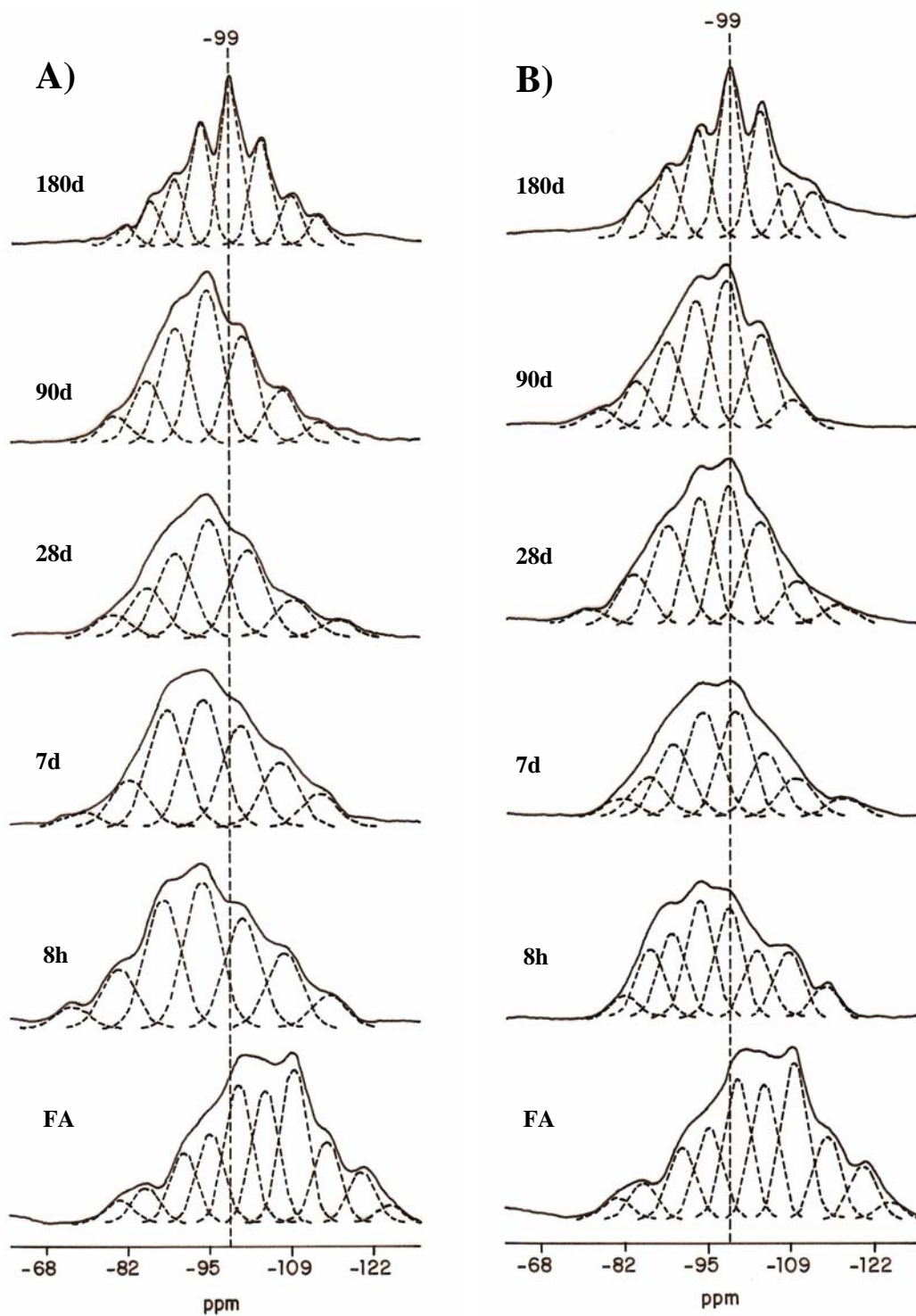
En la Figura IV.3.2.1.1.(A) y (B) se observa que los espectros de las pastas activadas con las disoluciones **N** y **W15** presentan desde las 8 horas de reacción un conjunto de picos a -84, -88, -93, -98, -104 y  $-108 \pm 1$  ppm localizados en posiciones cercanas a las detectadas para el silicio en algunas zeolitas (ver Tabla IV.3.2.1.1.) [44-48]. La señal de -84 ppm se asigna a unidades  $\text{Q}^4(4\text{Al})$  del tipo de la Sodalita [46] (fase detectada por XRD, ver Figura IV.2.1.1.). El área de dicha señal se mantiene prácticamente constante a las diferentes edades de estudio. Las señales que aparecen a -88, -93, -98, -104 y -108 ppm se asignan a silicios tetraédricos respectivamente rodeados por  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}$  y  $\text{Si}_4$  [44,45,47,48] (ver Tabla IV.3.2.1.2.); dichas señales se asocian con un precursor zeolítico del tipo de la Chabacita-Na [44,45]. Por otro lado las señales que aparecen a valores mayores de -108 ppm [unidades  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ ] pueden ser atribuidas a polimorfos de la sílice [44]: tales como cuarzo (-108 ppm);

coesita (-108, -113,9 ppm); cristobalita (-108 ppm) etc; fases que existen en la ceniza de partida y permanecen tras la activación alcalina de ésta.



**Figura IV.3.2.1.1.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones (A) N y (B) W15.





**Figura IV.3.2.1.2.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones (A) W50 y (B) W84.

**Tabla IV.3.2.1.1.** Algunos datos teóricos sobre el desplazamiento químico del  $^{29}\text{Si}$  de algunas zeolitas.

Zeolitas	Composición de la celda unidad	Símbolo	(Si/Al) NMR	Desplazamiento químico del $^{29}\text{Si}$ (ppm de TMS)					Ref
				Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
Hidroxisodalita	$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	HS	1.0	-84.5					[46]
Ca chabacita	$\text{Ca}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{27} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	Cb-Ca	2.6		-94.0	-99.4 <sup>a</sup>	-104.8	-110.0	[44,45]
	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]13\text{H}_2\text{O}$	Cb-Ca	2.0		-94.0	-99.4 <sup>a</sup>	-104.8	-110	[47]
Na chabacita	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Si/Al= 2	Cb-Na	1.84	-88.6	-93.2	-98.5 <sup>a</sup>	-104.2	-109.7	[48]
Na filipsita	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.5}\text{K}_{0.6}\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{16} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Pt	1.9	-87.5	-92.0	-98.0 <sup>a</sup>	-103.5	-108.0	[49,50]
NaP zeolita	$\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P	1.6/ 1.9	-88	-92	-97	-102	-107	[44]
Faujasita		F	2.0	-84.0	-88.6	-93.7	-98.6	-104.6	[44,51]
NaY zeolita	$\text{Na}_{1.88}\text{Al}_2\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13.54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Na-Y	2.0/ 2.4	-83.8	-89.2	-94.5 <sup>a</sup>	-100.0	-105.5	[44,45, 52]

(a) Pico de máxima intensidad.

**Tabla IV.3.2.1.2.** Señales de  $^{29}\text{Si}$  NMR

Muestras		Grupos residual silanol	Gel aluminosilicato						$^b\text{Q}^4_x$	$^c\text{Ref. zeolita}$	$^d(\text{Si/Al})$ NMR
			Si(4Al)	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)			
N	8h		-82.4	-88.2	-93.2	-98.5 <sup>a</sup>	-103.5	-109.2	-118.9	Sod,Cb	1.85
	7d		-83.9	-88.2	-93.3	-98.9 <sup>a</sup>	-104.0	-108.8	-115.1	Sod,Cb	1.83
	28d		-84.5	-88.3	-93.3	-98.7 <sup>a</sup>	-104.0	-180.4		Sod,Cb	1.78
	90d	-79.4	-83.2	-89.3 -86.9 <sup>e</sup>	-93.3	-98.6 <sup>a</sup>	-104.0	-108.7		Sod,Cb	1.83
	180d		-83.6	-88.5	-93.5	-98.9 <sup>a</sup>	-104.1	-109.0	-115.9	Sod,Cb	1.87
W15	8h	-81.5		-87.9	-93.2	-98.7 <sup>a</sup>	-103.9	-108.8	-114.2	Sod,Cb	1.76
	7d		-84.3	-88.2	-93.3	-98.7 <sup>a</sup>	-104.3	-108.8	113.6	Sod,Cb	1.81
	28d		-84.9	-88.7	-93.5	-98.8 <sup>a</sup>	-104.1	-108.7	-112.4	Sod,Cb	1.82
	90d		-84.5	-88.5	-93.4	-98.7 <sup>a</sup>	-104.1	-109.4		Sod,Cb	1.81
	180d		-84.6	-88.7	-93.5	-98.7 <sup>a</sup>	-104.0	-108.0	-111.4	Sod,Cb	1.88
W50	8h	-72.2	-80.0	-	-87.3	-93.7 <sup>a</sup>	-100	-107.6	-115.1	-	2.02
	7d	-73.7	-81.7	-	-87.9	-94.0 <sup>a</sup>	-100.1	-106.8	-113.6	-	2.04
	28d		-78.9	-84.5	-89.2	-94.4 <sup>a</sup>	-100.4	-106.8	-113.6	Y	1.95
	90d		-78.9	-84.5	-89.2	-94.4 <sup>a</sup>	-100.4	-106.8	-113.5	Y	1.95
	180d	-80.7	-85.1	-89.1	-93.4	-98.6 <sup>a</sup>	-103.6	-108.6	-113.2	Pt	1.91
W84	8h	-81.3	-85.5	-89.1	-93.7	-98.4	-103.1	-108.1	-114.2	-	1.82
	7d	-80.6	-85.2	-89.3	-94.2	-99.6	-105.8	-111.1	-117.3	-	1.74
	28d	-74.5	-81.9	-87.2	-92.7	-97.9	-103.2	-109.3	-116.5	P	1.78
	90d	-80.6	-85.2	-89.3	-93.4	-98.1 <sup>a</sup>	-103.4	-108.0		P, Pt	1.77
	180d		-83.4	88.0	-93.0	-98.1 <sup>a</sup>	-103.4	-108.1	-111.8	P, Pt	1.80

(a) Pico de máxima intensidad.

(b) Sílice polimórfica [44]: Cuarzo (-108); Coesita (-108, -113,9); Cristobalita (-108,5); Tridimita (-109 a -114).

(c) Sod = Sodalita, Cb= Chabacita-Na, Y = zeolita Y, P = zeolita P y P<sub>t</sub> = Filipsita.

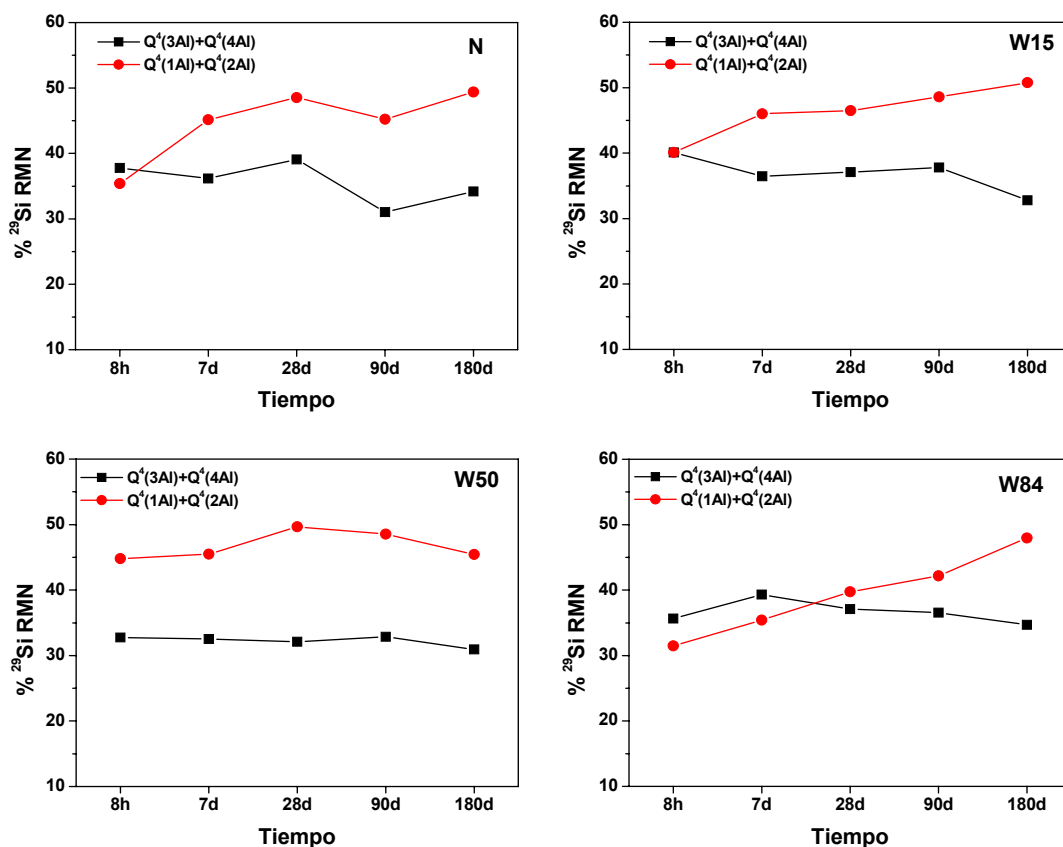
(d) Valor calculado al aplicar la ecuación de Engelhard [44].

(e) Señal asociada a la mullita presente en la ceniza original [5,10,53].

En estos materiales se observa que a medida que se incrementa el tiempo de curado (7, 28, 90 y 180 días) aumenta la amplitud de las unidades  $Q^4(1Al)$  y  $Q^4(2Al)$  a expensas de la intensidad de las unidades  $Q^4(3Al)$  y  $Q^4(4Al)$ , lo que indica que con el paso del tiempo el tectosilicato formado se va enriqueciendo en silicio (datos acordes con los de FTIR). La semejanza entre los espectros procedentes de los materiales **N** y **W15** (ceniza activada con disolución **N** y disolución **W15**) sugiere, que la adición de una pequeña cantidad de sílice soluble al sistema, en forma de monómeros, no modifica la naturaleza y composición de los productos de reacción formados. No obstante en los materiales **W15** se observa, desde las 8 horas de curado térmico, que los espectros poseen unos picos mejor resueltos que en el caso de los materiales **N**.

Si la disolución activadora no contiene silicatos solubles, como es el caso del sistema **N**, se considera que la etapa controlante del proceso es la velocidad de disolución de aluminio y silicio de la ceniza volante en el medio. Los tetraedros de aluminio y silicio, cuando tienen suficiente tiempo y espacio para organizarse, dan lugar a la formación de un gel de aluminosilicato con un mayor orden estructural, se obtienen espectros  $^{29}Si$  MAS NMR bien definidos y se observa un mayor porcentaje de zeolitas desde edades iniciales (8 horas [**10**]).

Teniendo presente que incluso con exceso de aluminio las uniones Si/Al no pueden ser inferiores a 1 (regla de Loewenstein), el resultado es un aluminosilicato escasamente condensado con una abundancia de unidades  $Q^4(4Al)$  (Figura IV.3.2.1.1.A., material **N**). Esto podría explicar la presencia de Hidroxisodalita, zeolita con una relación Si/Al =1 después de 8 horas. El resto del material se va disolviendo posteriormente y el aluminio y el silicio emigran de la ceniza al medio. El gel evoluciona hacia un enriquecimiento en sílice y un predominio de las unidades  $Q^4(2Al)$  y  $Q^4(1Al)$ . En la Figura IV.3.2.1.3. se compara la variación de las intensidades de las unidades ricas en aluminio ( $Q^4(4Al)+Q^4(3Al)$ ) con la de las intensidades de las unidades ricas en silicio ( $Q^4(2Al)+Q^4(1Al)$ ).



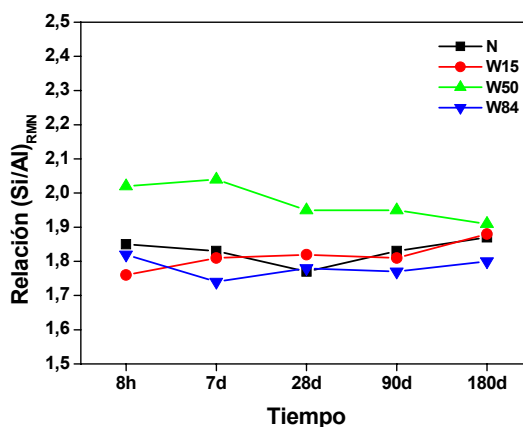
**Figura IV.3.2.1.3.** Evolución con el tiempo de las intensidades de fases ricas en aluminio  $Q^4(4Al)+Q^4(3Al)$  y de fases ricas en silicio  $Q^4(2Al)+Q^4(1Al)$  obtenidas de los espectros de MAS NMR del  $^{29}Si$  de los diferentes sistemas de trabajo.

El espectro de NMR del sistema N presenta el centro de gravedad entorno a -99 ppm (Figura IV.3.2.1.1.A.). Una comparación de este espectro con los perfiles de zeolitas revela similitudes con espectros previamente publicados de la Chabacita-Na [3,5,10,44,45,47,48] (zeolita detectada por XRD, Figura IV.2.1.1.N.). Las relaciones Si/Al se determinaron aplicando la ecuación de Engelhard [44], Ecuación IV.3.2.1.1. y asumiendo las restricciones de la regla de Loewenstein. La ecuación de Engelhard se define como:

$$(Si/Al)_{nmr} = \frac{\sum_n I_n(Si_n Al)}{0,25 \sum_n n I_n(Si_n Al)} \quad [\text{Ec. IV.3.2.1.1.}]$$

$n = 0, 1, 2, 3$  y  $4$

donde  $I_n$  ( $Si_nAl$ ) representa la intensidad de la componente asociada a un silicio rodeado por  $nAl$  y  $(4-n)Si$ . En las pastas activadas con la disolución **N** el valor  $Si/Al$  está próximo a 1,87, muy cercano al valor nominal (1,89) como se muestra en la Figura IV.3.2.1.4..



**Figura IV.3.2.1.4.** Evolución de la relación  $Si/Al$  con el tiempo de curado para los distintos sistemas de ceniza volante activada con las disoluciones **N**; **W15**; **W50** y **W84**.

En los sistemas **W15**, **W50** y **W84**, la presencia en el medio de sílice soluble procedente del activador, es de esperar que afecte tanto al proceso de disolución como a la naturaleza de las especies químicas que se forman. Desde el principio, cuando el aluminio liberado reacciona con los iones silicio en la disolución, da lugar a la formación de compuestos con relaciones  $Si/Al \geq 1$ . Unas mayores concentraciones de especies químicas en el medio se podría pensar que reducirían el tiempo necesario para inducir la formación del gel. Sin embargo, esta premisa no es del todo cierta, ya que la cinética de formación del gel va a venir condicionada por la cantidad y por el tipo de especies poliméricas (monómeros, dímeros, etc.) presentes en la disolución.

El estudio de las disoluciones alcalinas empleadas muestran que el grado de polimerización varía significativamente con la relación  $SiO_2/Na_2O$  (Figura III.1.2.1.1.1.). Estos resultados concuerdan con la bibliografía consultada [44,45,51,54,55], donde se concluye que la distribución de conectividades de los iones silicato está fuertemente influenciada por la relación  $SiO_2/Na_2O$  y en menor extensión por la concentración de sílice. La fracción de silicio en forma de unidades  $Q^0$  y  $Q^1$

decrece con el incremento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , mientras que el contenido de unidades  $Q^2_{\text{ciclo}}$  aumenta. En otras palabras, el grado de polimerización de los aniones silicato presentes en las disoluciones alcalinas incrementa con el aumento de la relación sílice/catión o con el aumento de la concentración de sílice [44-46,54,55].

En los sistemas activados con la disolución **W15** (1,62% de contenido de sílice soluble, 100% monómeros), los silicatos solubles en forma de monómeros (unidades  $Q^0$ ) en disolución reaccionan rápidamente con los aniones aluminato ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) liberados durante la disolución de la ceniza volante de manera que con relativa rapidez precipita un gel inicial de aluminosilicato alcalino con una relación  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$ . Desde las 8 horas se obtienen espectros bien resueltos, siendo en todo momento el porcentaje de unidades  $Q^4(2\text{Al})+Q^4(1\text{Al})$  mayor que el de las unidades  $Q^4(4\text{Al})+Q^4(3\text{Al})$  (Figura IV.3.2.1.3.). En este caso, al igual que en los materiales activados con la disolución **N**, el centro de gravedad de los espectros se sitúa entorno a -99 ppm (Figura IV.3.2.1.1.B.). Cuando la reacción progresa, el contenido de sílice en este gel aumenta y finalmente alcanza una relación  $\text{Si}/\text{Al}$  de 1,88, próxima al valor nominal de 1,98 (Figura IV.3.2.1.4.). Sin embargo, la diferencia más significativa entre los sistemas **N** y **W15** es el ligero acortamiento de la etapa de polimerización-cristalización. Cinéticamente hablando, este proceso es más efectivo en el sistema **W15** que en el sistema **N** (no contiene silicato soluble adicional).

Los espectros de los materiales **W50** y **W84** (cenizas respectivamente activadas con las disoluciones **W50** y **W84** ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 0,5$ )) están menos resueltos que los correspondientes a los materiales **N** y **W15**; es decir presentan un perfil más ancho e indefinido; lo que sugiere que el entorno del silicio tiene un elevado grado de desorden; es decir el tectosilicato generado es más amorfo que en los casos anteriores. Prácticamente hasta la edad de 180 días de tratamiento térmico no se observan picos bien formados en los espectros.

**Sistema W50** (5,40% de contenido de sílice soluble, 85% en forma monomérica o dimérica ...). El centro de gravedad del espectro está desplazado 5 ppm hacia valores menos negativos en las muestras entre 8 horas y 90 días (Figura IV.3.2.1.2.A.). Los datos de XRD indican que en estas muestras la zeolita que se forma inicialmente es la zeolita Y [44,45,52] con señales en  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR a -84, -87, -93, -100, -106 ppm,

atribuidas a silicio tetraédrico rodeado, respectivamente, de  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_1$  y  $\text{Si}_4$ . La banda de máxima intensidad en el espectro de 180 días se centra sobre -99 ppm, situación que como se ha comprobado por XRD corresponde con la desaparición de la zeolita Y y la cristalización de zeolita P (ver Figura IV.2.1.1.); ello explica porque la posición de las bandas se ha desplazado hacia valores más negativos -89, -94, -99, -104 y -109 ppm (ver Tabla IV.3.2.1.2., Figura IV.3.2.1.2.A.).

De acuerdo con la bibliografía [56,57], los dímeros pueden reaccionar con el aluminio procedente de la disolución de la ceniza más rápidamente que los monómeros, lo cual unido a la mayor concentración de silicio, da lugar a la formación de unos geles iniciales metaestables con relaciones  $\text{Si}/\text{Al} > 2$ . La formación de estos geles más ricos en silicio explica porque se necesita más tiempo para que cristalicen zeolitas con relaciones  $\text{Si}/\text{Al} \geq 2$  (zeolitas tipo Y). El carácter metaestable de los mismos viene dado por el desplazamiento del centro de gravedad entre 90 horas y 180 días, producido por la transformación de la zeolita Y en zeolita P (regla de Ostwald [58,59], ver Figura IV.2.1.1.3. (datos obtenidos por XRD, usando la metodología Rietveld (Tabla IV.2.1.1.)).

En la Figura IV.3.2.1.3. se observa como desde el principio el porcentaje de unidades ricas en sílice es muy superior al de unidades ricas en aluminio. No obstante, a medida que la reacción progresa y la cantidad de aluminio y de silicio liberado por la ceniza se incrementa, el sistema evoluciona hacia la composición termodinámicamente más estable, obteniéndose a 180 días relaciones  $\text{Si}/\text{Al} = 1,91$ , muy similar al valor nominal de 2,02 y al obtenido en los otros sistemas. En definitiva, la formación de estas unidades ricas en sílice obedece a una situación de cinética favorable más que de estabilidad termodinámica.

**Sistema W84** (9,07% de contenido de sílice soluble;  $\approx 50\%$  en forma de trímeros cíclicos ...). Al igual que en las muestras activadas con las disoluciones *N* y **W15**, el centro de gravedad en el espectro **W84** fue también observado en -99 ppm (Figura IV.3.2.1.2.B.). La deconvolución de estos espectros presenta otra vez una serie de picos a -89, -94, -98, -104 y  $-108 \pm 1$  ppm, que se asignan a entornos en los que el silicio está rodeado de 4, 3, 2, 1 y 0 Al respectivamente (ver Tabla IV.3.2.1.2.) y las relaciones

Si/Al de este sistema se incrementan con el tiempo. A la edad de 180 días la relación Si/Al es 1,80, valor ligeramente menor que el valor nominal, 2,10 (Figura IV.3.2.1.4.).

De acuerdo con la bibliografía [Anseau, Iler], los silicatos trímeros cíclicos reaccionan relativamente despacio con el aluminio lo cual hace que la posterior reacción del material se produzca con mayor lentitud. No obstante, las estructuras que se forman son bastante estables. Además, cuando se adiciona sílice muy polimerizada, la velocidad de los procesos de reestructuración del gel disminuye [56,57,60]. El endurecimiento del gel se produce cuando todavía hay mucha ceniza sin reaccionar y la cantidad de gel inicialmente formado es pequeña [46].

Ello justifica porque en este caso la velocidad de reacción de la ceniza inicial es más lenta (el grado de reacción a las 8 horas para **W84** es de 35,47% y a los 7 días es de 39,18%, mientras que los grados de reacción para **W50**, **W15** y **N** a los 7 días son de 51,58%, 54,44% y 51,30% respectivamente, ver Figura IV.2.1.1.1.) y que los compuestos formados presenten una menor relación Si/Al. La disminución de la velocidad de reacción del proceso también puede deducirse de los resultados de la Figura IV.3.2.1.3. donde a pesar de partir de la composición más rica en sílice en **W84**, la formación de compuestos más ricos en sílice no se alcanza hasta casi los 28 días de reacción.

*Los resultados obtenidos en esta investigación ponen de manifiesto que no se debe aumentar indefinidamente la relación Si/Al si el objetivo es obtener un material con unas resistencias óptimas. Todo parece indicar que existe un valor umbral Si/Al  $\approx 2$  hacia el cual evoluciona el sistema independientemente de las condiciones de partida, posiblemente por ser la situación termodinámica más estable. Resultados similares han sido obtenidos en trabajos previos partiendo de cenizas volantes con diferentes relaciones Si/Al [5,16,61] o de metacaolín [60].*

#### **IV.3.2.2. Estudio del $^{27}\text{Al}$**

En las Figuras IV.3.2.2.1. y IV.3.2.2.2. se presentan los espectros del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original y de la ceniza activada con las diferentes disoluciones alcalinas.



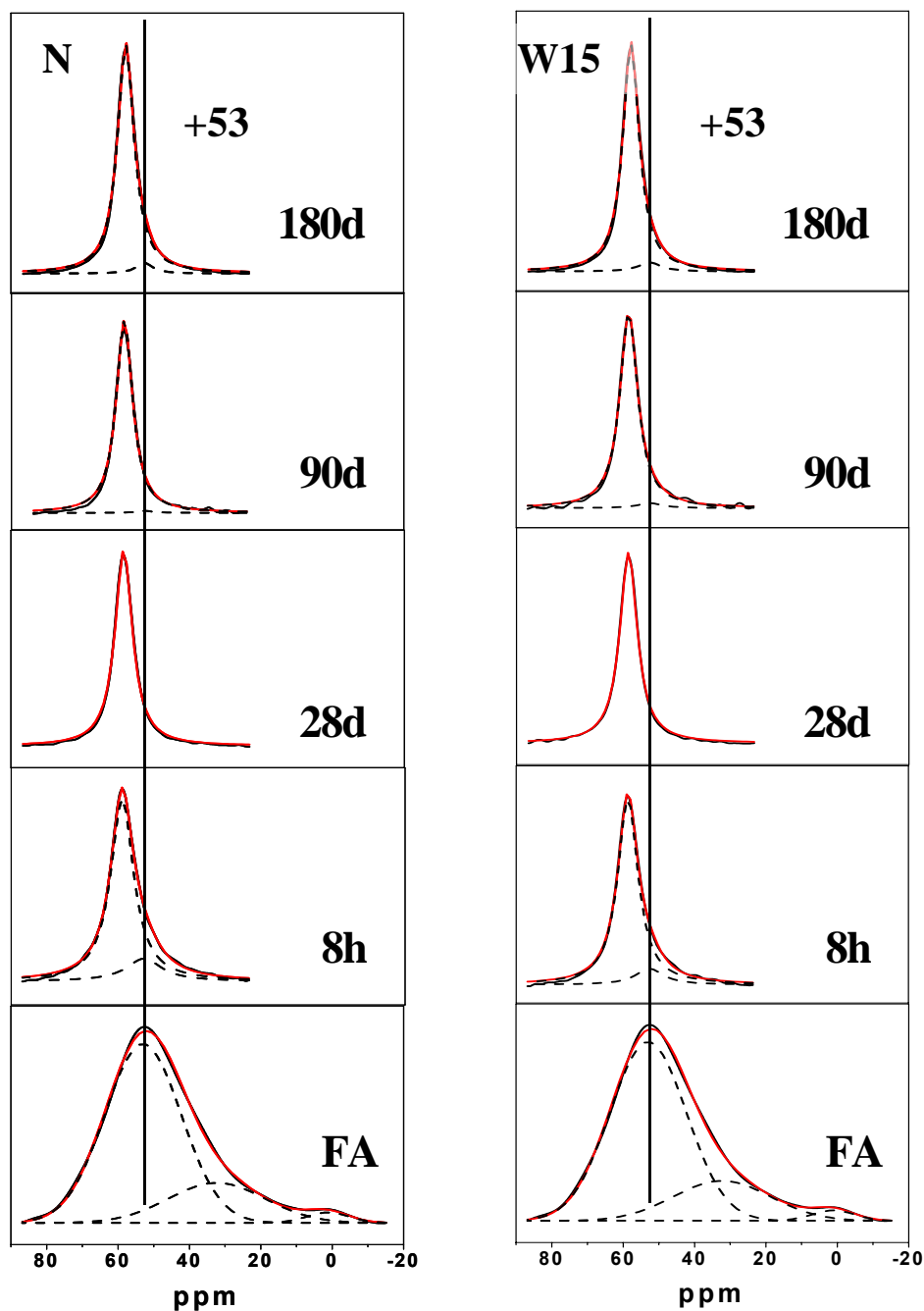
Los espectros del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR se caracterizan por tener tres señales localizadas a +60, +30 y 0 ppm, que se asignan a especies de aluminio en coordinación tetra-, penta- y octaédrica respectivamente [49,62]. Al ponerse en contacto la disolución alcalina con la ceniza se observa como la señal de aluminio tetraédrico se hace más aguda, la de aluminio pentaédrica desaparece y la de aluminio octaédrico no se detecta posiblemente por la elevada intensidad de la señal de aluminio tetraédrico (efecto de dilución) o porque la mullita sufre ataques parciales en estas condiciones tan agresivas de reacción (ver Figura IV.2.1.1.4.).

Para un mejor estudio de estas señales se procedió a hacer una deconvolución de las mismas tal y como se muestra en las Figuras IV.3.2.2.1. y IV.3.2.2.2.. La asignación y cuantificación de las señales de los espectros de la ceniza original se hizo a través de una deconvolución Gaussiana de dichas señales, mientras que en el caso de los materiales activados se llevó a cabo mediante una deconvolución Loretziana, debido a la mayor agudeza de las señales. Como ya se indicó en el apartado III.1.1.3.4., la ceniza está formada básicamente por aluminio tetraédrico (76,05%) aunque también presenta una pequeña cantidad de aluminio pentaédrico (21,47%), metaestable, que reacciona rápidamente y un 2,48% de aluminio octaédrico, posiblemente en forma de mullita.

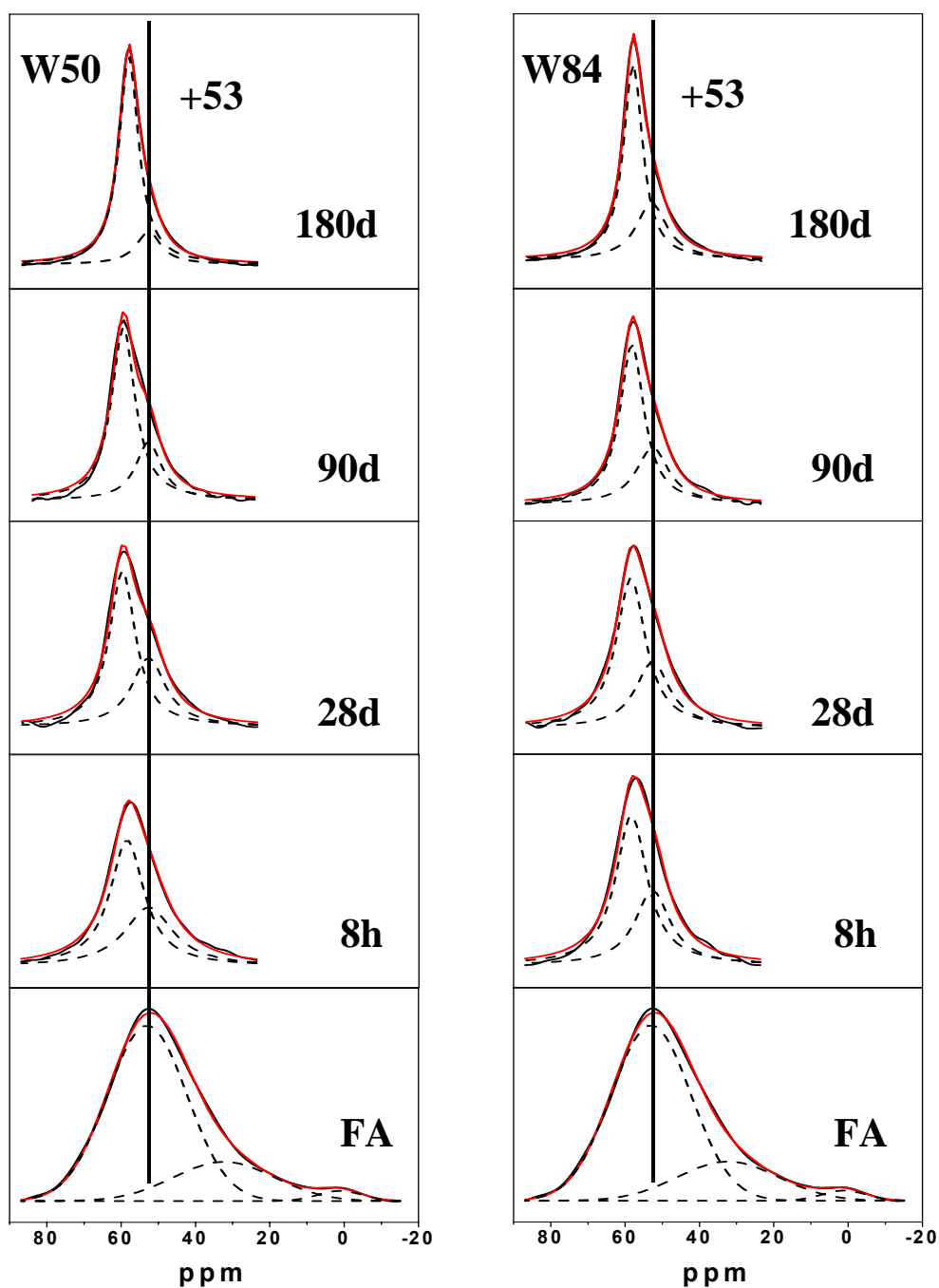
Los resultados obtenidos muestran que la señal del espectro del  $^{27}\text{Al}$  de MAS NMR de los materiales activados está en realidad constituida por dos componentes. Una componente centrada en +53,0 ppm, asociada al aluminio tetraédrico presente en los restos de ceniza volante sin activar y otra componente hacia valores más altos entre +57 y +59 ppm que se asocia a la presencia de  $\text{Al}_\text{T}$  en los productos de reacción formados. Esta última indica que el aluminio en los productos de reacción está coordinado tetraédricamente independientemente de la disolución empleada y del tiempo de reacción.

La posición de la componente tetraédrica del gel no es idéntica en los diferentes sistemas, por lo que se puede pensar que la segunda esfera de coordinación influye en el desplazamiento químico. Mueller [63,64] y McCormick [27] establecieron que el rango del desplazamiento químico del aluminio tetraédricamente coordinado va desde +55 a +80 ppm indicando que el núcleo de la segunda esfera de coordinación (ej. aluminio o

silicio) contribuye de hecho a generar variaciones en el desplazamiento químico. Las unidades de aluminio se designan  $Q^n$  (mSi), de manera que el índice “n” indica el número de oxígenos puentes de los tetraedros  $AlO_4$ , mientras que “m” ( $m = 0$  a  $n$ ) indica el número de tetraedros  $SiO_4$  vecinos unidos directamente. La señal a +79,5 ppm se corresponde a  $Q^4$  (0Si), la señal a +74,3 ppm se asigna a  $Q^4$  (1Si), la señal a +69,5 ppm se corresponde a  $Q^4$  (2Si), la señal a +64,2 ppm se asigna a  $Q^4$  (3Si) y por último, la señal a +55,0 ppm se corresponde a  $Q^4$  (4Si).



*Figura IV.3.2.2.1. Espectros  $^{27}Al$  de MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones N y W15.*



**Figura IV.3.2.2.2.** Espectros  $^{27}\text{Al}$  de MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones W50 y W84.

Como ya se ha mencionado todas las señales del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR correspondientes a la componente del gel de aluminosilicato sódico aparecen entre +57 y + 59 ppm (Figuras IV.3.2.2.1. y IV.3.2.2.2.), señal típica de unidades  $\text{Al}(\text{OSi})_4$ , es decir señal correspondiente a un aluminio rodeado por 4 silicios tetraédricos.

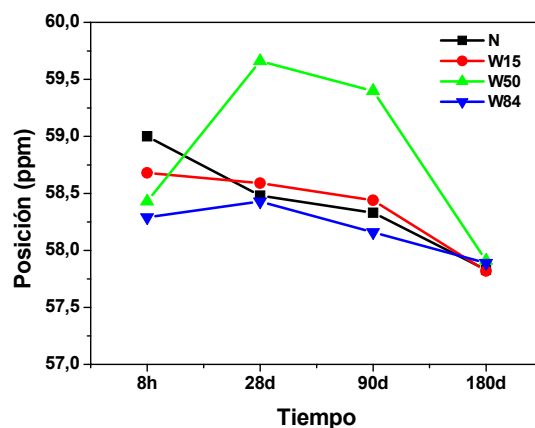
Los ligeros desplazamientos observados en las señales de  $Al_T$  en función del tipo de activador alcalino empleado se atribuyen a las variaciones composicionales de los productos de reacción formados (gel + zeolitas). En los sistemas **N** y **W15** se forma la Chabacita-Na; en el sistema **W50** cristaliza la zeolita Y, que evoluciona con el tiempo de curado a la zeolita P o Filipsita (pertenecientes a la familia de las Gismondinas); y en el sistema **W84** se forma la zeolita P. Por lo tanto, teniendo en cuenta que en esta investigación se obtienen distintas especies zeolíticas en función de la naturaleza del activador, zeolitas que tienen diferentes ángulos Al-O-Si, es lógico pensar que nuestros materiales generen espectros de  $^{27}Al$  NMR con ligeros desplazamientos químicos.

Lippmaa et al. [65] estudiaron la influencia de la segunda esfera de coordinación en las señales del desplazamiento químico del aluminio, y establecieron una relación entre el desplazamiento químico del  $^{27}Al$  y el ángulo medio del enlace Al-O-Si de las estructuras de las zeolitas, de manera que un mayor ángulo Al-O-Si implica un menor desplazamiento químico (es decir, valores más negativos); resultados análogos fueron obtenidos por Kennedy et al [66]. Así: la zeolita P (perteneciente a la familia de las Gismondinas) tiene un mayor ángulo Al-O-Si que el de la Chabacita y ésta a su vez superior al de la zeolita Y, por lo que la zeolita P presenta un desplazamiento químico menor.

Si se representa la evolución en el tiempo de la posición de la señal de  $Al_T$  de los productos formados para los diferentes sistemas (Figura IV.3.2.2.3.), se observa un desplazamiento químico del aluminio hacia valores menos positivos a medida que aumenta el tiempo de reacción, según Lippmaa ello indicaría que el ángulo Si-O-Al aumenta. En lo que respecta al tipo de activador empleado, los valores más altos se obtienen para el sistema **W50** donde la principal zeolita encontrada es la zeolita Y, dicha zeolita tiene un menor ángulo y presenta un mayor desplazamiento químico. Por el contrario, los espectros de la ceniza activada con la disolución **W84** donde la principal zeolita encontrada es la zeolita P, se corresponde con los valores menos positivos.

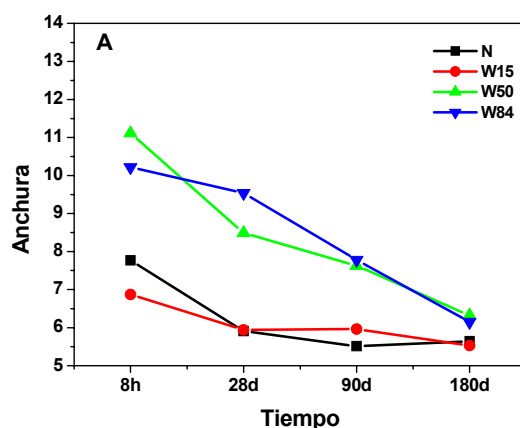
Resumiendo, estos resultados indican que estos sistemas sigue la misma tendencia que los desplazamientos obtenidos por Lippmaa (los datos pronosticados y los

experimentales coinciden), aunque los valores de este autor son ligeramente diferentes a los de nuestros sistemas, probablemente debido a que nuestros materiales son una mezcla de fases, siendo el gel de aluminosilicato el producto de reacción mayoritario.



**Figura IV.3.2.2.3.** Evolución con el tiempo de reacción del desplazamiento químico del  $^{27}\text{Al}$  de la componente tetraédrica del gel de aluminosilicato sódico de todos los sistemas de estudio.

También la anchura de la señal del espectro correspondiente a la componente del gel es diferente en función de la disolución activadora empleada y del tiempo de curado térmico. En la Figura IV.3.2.2.4. se muestra la evolución con el tiempo de las anchuras de las señales de aluminio tetraédrico en los espectros de NMR del  $^{27}\text{Al}$  del gel para todos los sistemas de trabajo (señal  $\approx 58$  ppm). Los sistemas **W50** y **W84** presentan señales más anchas y más asimétricas que las de los otros dos sistemas, ello corrobora el hecho indicado en el apartado anterior de que en los sistemas donde existe un mayor contenido de sílice y a su vez más polimerizada se forma inicialmente un gel muy desordenado que con el paso del tiempo se va ordenando, obteniéndose finalmente una estructura muy similar a la de los geles que se forman en los sistemas **N** y **W15**, razón por la cual las anchuras tienden a igualarse en el tiempo.



**Figura IV.3.2.2.4.** Evolución de las anchuras de las señales del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la componente tetraédrica del gel de aluminosilicato sódico con el tiempo de curado de todos los sistemas de trabajo.

El desplazamiento químico en los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR para muchos silicatos y zeolitas es dependiente de la distancia media del enlace Si-O y/o del ángulo medio Si-O-T (T = Si ó Al) [67,68]. En los sistemas **W50** y **W84** a primeras edades se forman geles muy desordenados, en los que los enlaces Si-O-T del gel tienen una amplia distribución de distancias y de ángulos, por lo que se observan señales de  $^{27}\text{Al}$  muy anchas. Un estrechamiento de las señales de  $^{27}\text{Al}$  de estos dos sistemas tiene lugar durante la etapa de cristalización, lo que sugiere que los enlaces flexibles Si-O-T del precursor amorfo se transforman en enlaces rígidos de materiales cristalinos [69].

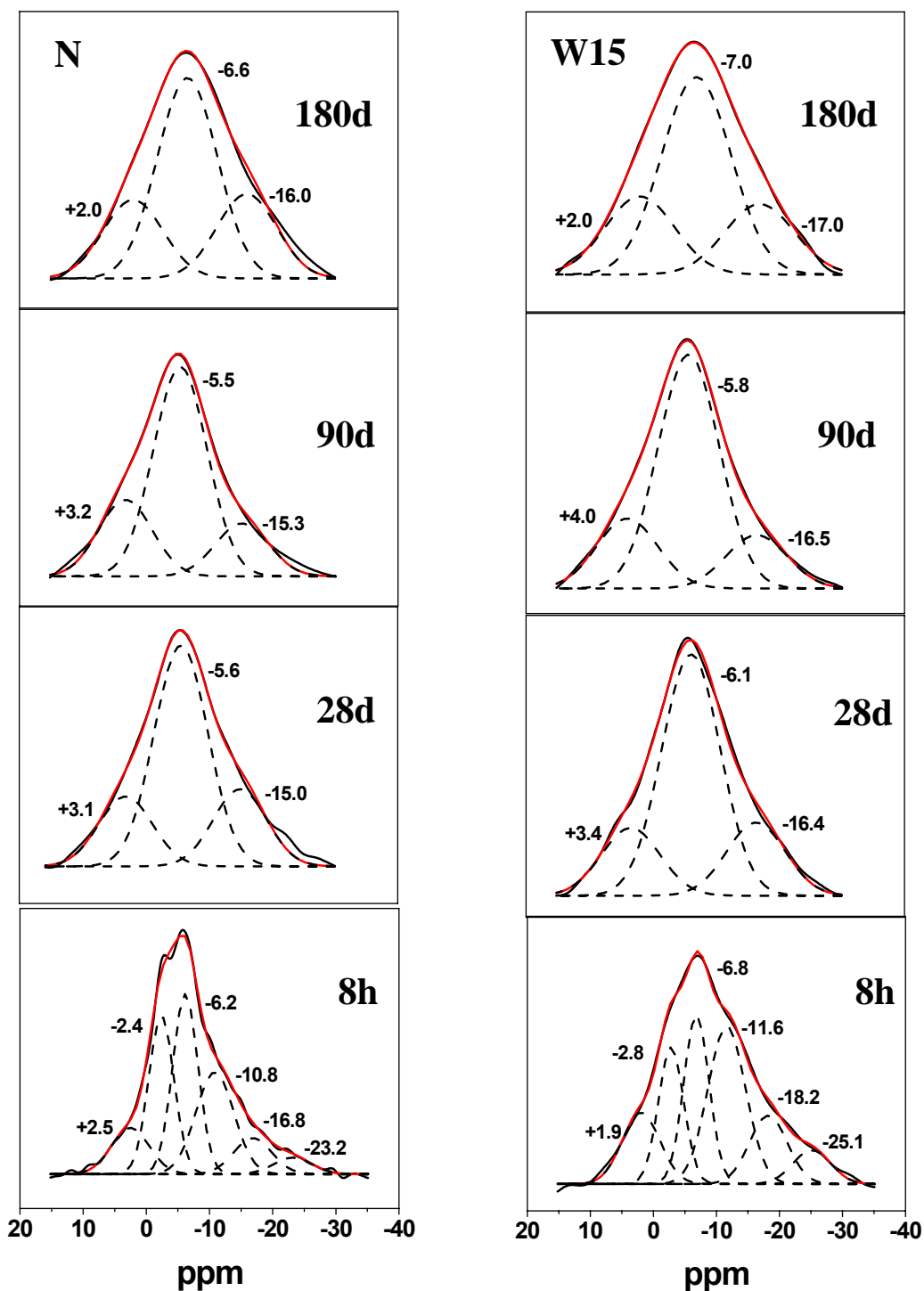
Finalmente en lo que respecta a la anchura de la componente de  $\text{Al}_\text{T}$  de la ceniza anhidra (señal +53,0 ppm) se observa que para todos los sistemas de trabajo disminuye con el tiempo de curado, indicativo de que la reacción progresa y existe un menor porcentaje de ceniza sin reaccionar. Además la anchura de esta componente varía en función de la naturaleza del activador. En los sistemas **N** y **W15** donde la cinética de reacción es más rápida, la cantidad de ceniza sin reaccionar es menor y sus anchuras son inferiores a las de los otros dos sistemas.

#### **IV.3.2.3. Estudio del $^{23}\text{Na}$**

Según la bibliografía la presencia de sodio hidratado en polímeros inorgánicos alcalinos genera en los espectros de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR una señal de desplazamiento químico entre  $-5,5$  y  $-7,7$  ppm. Sin embargo, cuando este sodio pierde su agua de hidratación (por ejemplo, por calentamiento), la señal se desplaza hacia campos más altos (valores inferiores a  $-20$  ppm) [70,71]. Estos desplazamientos se asocian a que cuando el sodio está hidratado los ligandos a los que se coordina son moléculas de agua, siendo el entorno de todos los iones de  $\text{Na}^+$  muy similar, por lo que sus desplazamientos químicos no varían demasiado. Mientras que en materiales deshidratados, los iones sodio podrían coordinarse con diferentes estructuras de oxígeno, pudiendo variar los desplazamientos químicos; aunque ello está siempre condicionado a las posiciones que ocupe. En algunas posiciones la coordinación de los iones de sodio permanece prácticamente sin cambios, no sufren distorsiones, pero en otros casos, las fuertes interacciones cuadrupolares debido a la coordinación planar por los átomos de oxígeno causan grandes cambios en los desplazamientos químicos [72-74].

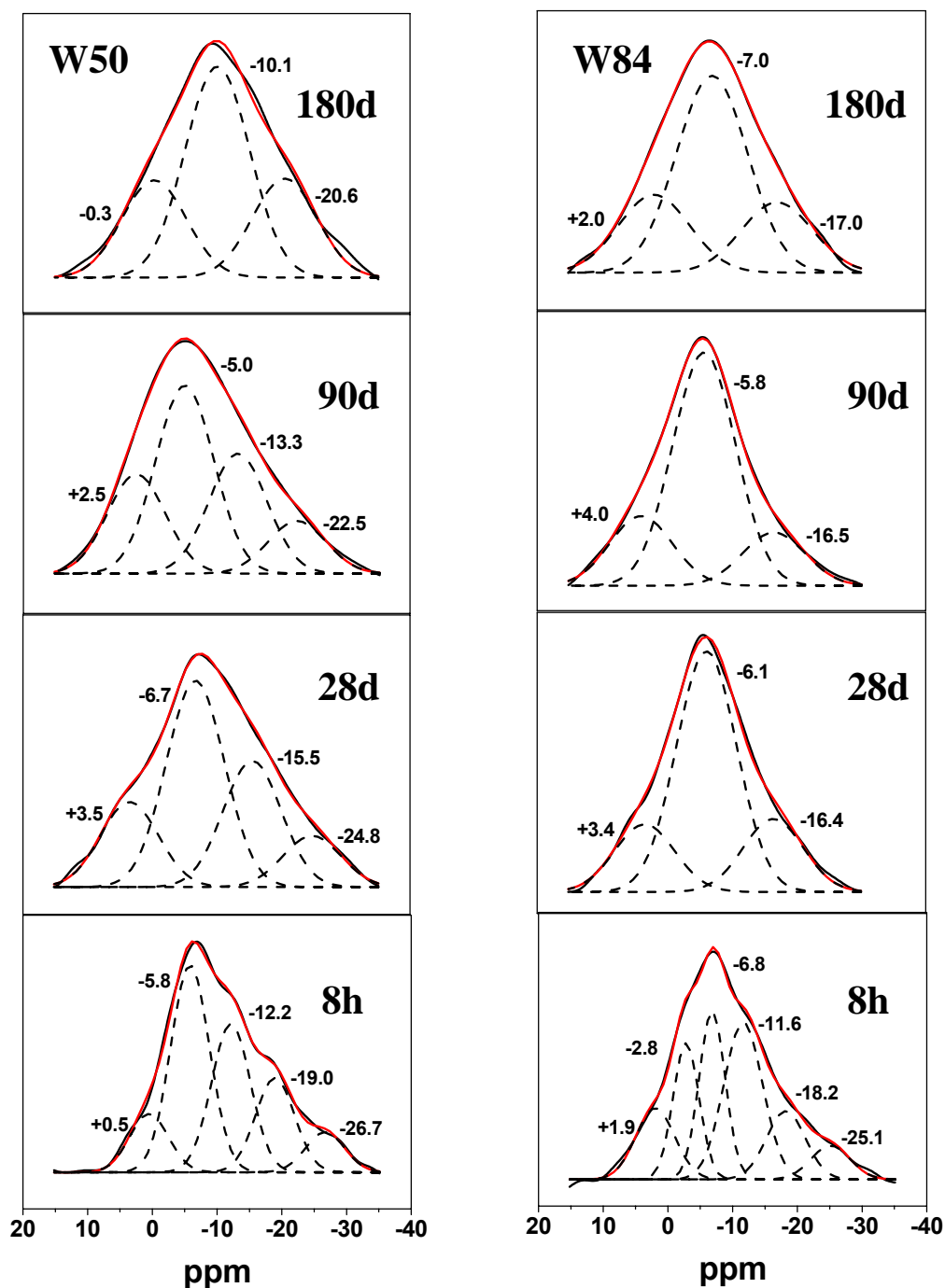
Si se tienen en cuenta todos estos datos, de los resultados presentados en las Figuras IV.3.2.3.1. y IV.3.2.3.2. se puede concluir que en todos los sistemas de trabajo estudiados en esta tesis doctoral el sodio aparece mayoritariamente como sodio hidratado, ya que los espectros de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR de todos los productos de reacción muestran una o varias componentes con un desplazamiento químico centrado en  $-5,0/-10,1$  ppm.

Las pequeñas diferencias observadas en las posiciones de la señal de sodio en función de la matriz y del tiempo de curado térmico se pueden explicar de manera similar a como se ha hecho con las señales de  $^{29}\text{Si}$  y de  $^{27}\text{Al}$ , teniendo en cuenta los precursores zeolíticos y las zeolitas que se forman en cada caso.



*Figura IV.3.2.3.1. Espectros  $^{23}\text{Na}$  de MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones N y W15.*

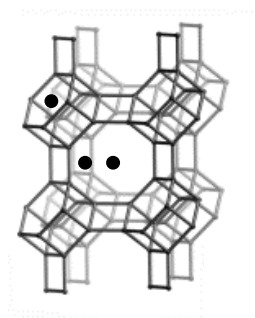




**Figura IV.3.2.3.2.** Espectros  $^{23}\text{Na}$  de MAS NMR de las pastas de ceniza activada con las disoluciones W50 y W84.

Así en los sistemas N y W15, donde la Chabacita-Na es la especie zeolítica predominante se deberían observar las señales de  $^{23}\text{Na}$  típicas de esta zeolita. La

Chabacita-Na es una zeolita del grupo 4, su esqueleto está constituido por anillos dobles de 6 unidades (D6R), unidos por anillos de 4 unidades. Los cationes de sodio se sitúan en estas estructuras en tres posiciones concretas: en el centro del prisma hexagonal; próximo al centro del anillo de 6 unidades; y próximo al centro del anillo de 8 unidades [75-77].



**Figura IV.3.2.3.3.** Estructura de la Chabacita [78] y posibles localizaciones de los cationes de sodio.

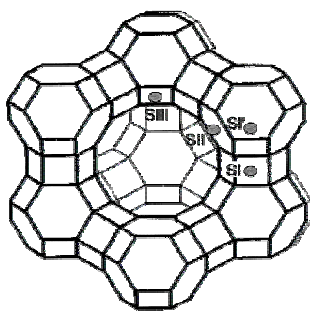
En los espectros de  $^{23}\text{Na}$  de MAS NMR de la Chabacita se observan tres señales que aparecen a 27, 0 y  $-12$  ppm [79]. En nuestros espectros la señal de 27 ppm no se observa, ya que es el sitio con menor tendencia a ser ocupado (posición central del prisma hexagonal). En la Figura IV.3.2.3.1.N., a la edad de 8 horas se detectan seis señales. Las señales de  $+2,5$  y  $-16,8$  ppm, se pueden corresponder con las señales de 0 y  $-12$  ppm de la Chabacita pura, estas posiciones sufren ligeras modificaciones posiblemente debido a que en estos sistemas se produce mayoritariamente un gel precursor zeolítico. Las señales de  $-2,4$ ,  $-6,2$  y  $-10,8$  ppm (señales intermedias de los dos picos anteriores) se generan al intercambiarse los cationes sodio entre los dos sitios. El origen de la resonancia de  $-23,2$  ppm no está muy claro.

Según avanza el tiempo de reacción, los espectros de NMR del  $^{23}\text{Na}$  presentan tres picos, dos de los cuales se asignan nuevamente a las señales de 0 y  $-12$  ppm de la Chabacita pura y el otro pico de  $\approx -5,8$  ppm (valor medio de las dos señales) correspondiente al intercambio de los  $\text{Na}^+$  entre las dos posiciones, este intercambio es más rápido a edades superiores y por eso sólo se observa una señal.

La Figura IV.3.2.3.1.W15. muestra los espectros de  $^{23}\text{Na}$  de las pastas activadas con la disolución W15. Estos espectros son muy similares a los del sistema N, tanto a edades inferiores como a edades superiores. Similitudes entre los dos sistemas que se

han observado previamente a través de resonancia magnética nuclear del  $^{29}\text{Si}$  y del  $^{27}\text{Al}$  y mediante otras técnicas instrumentales: XRD, FTIR ...

En el sistema **W50**, la zeolita detectada es la zeolita Y hasta los 90 días, la cual se transforma posteriormente en la zeolita P. La zeolita Y pertenece a la familia de las Faujasitas (grupo 4), está constituida por estructuras tipo Sodalita (octaedros truncados) unidos por anillos de 6 unidades. El espectro de  $^{23}\text{Na}$  de MAS NMR de la zeolita Y presenta tres señales, correspondientes a los tres diferentes sitios donde se pueden localizar los cationes de sodio. Una señal a  $-9$  ppm, asignada a cationes sodio localizados en las grandes cavidades de la estructura, posición SII; la segunda señal a  $-13$  ppm, correspondiente a cationes sodio localizados en la posición SI' en las estructuras tipo Sodalita. Finalmente, un ancho hombro sobre  $-20$  ppm, asignado a  $\text{Na}^+$  situados en la posición SI en los prismas hexagonales [80,81]. En las zeolitas de la familia de las Faujasitas se pueden identificar otras tres resonancias distintas, una nueva resonancia a  $+1$  ppm asignada a sitios SI [82] y otras dos correspondientes a sitios SIII' a  $-14$  (señal que solapa con la de la posición SI') y a  $-28$  ppm, donde el sodio se sitúa en las grandes cavidades de la estructura y está próximo a las uniones de los anillos de 4 miembros [4].

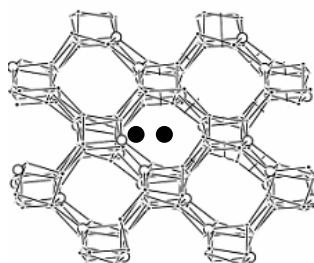


**Figura IV.3.2.3.4.** Estructura de las zeolitas de la familia de las Faujasitas y posibles localizaciones de los cationes de sodio [82].

En la Figura IV.3.2.3.2.**W50**, se puede observar que a la edad de 8 horas se detectan toda esta serie de señales,  $+0,5$  ppm (SI),  $-5,8$  ppm (SII),  $-12,2$  ppm (SI' y SIII'),  $-19,0$  ppm (SI) y  $-26,7$  ppm (SIII'), con pequeñas modificaciones debido a la distorsión de la estructura y a que estos materiales no son homogéneos. Con el paso del tiempo, el número de señales decrece, esto se puede deber al intercambio entre los cationes de las posiciones SI ( $-20$  ppm) y SIII' ( $-28$  ppm), ya que se detecta una nueva

señal en torno a  $-23,7$  ppm. Para finalizar a la edad de 180 días se observa solamente tres señales a  $-0,3$ ,  $-10,1$  y  $-20,6$  ppm, correspondientes al desplazamiento químico del sodio en la zeolita P (desplazamiento que se discute a continuación).

En el sistema **W84**, la fase zeolítica predominante es la zeolita P. Dicha zeolita pertenece al grupo 1, su estructura está formada por anillos dobles de 8 unidades (D8R) de tetraedros de  $\text{Si(Al)O}_4$  unidos por anillos de 4 unidades. El espectro de  $^{23}\text{Na}$  de MAS NMR de la zeolita P debería presentar un mínimo de dos señales, una localizada en las proximidades de los anillos de 8 unidades y otra situada en el centro de los anillos de 8 unidades, cabe la posibilidad de que los átomos de sodio localizados en estos dos sitios tengan diferentes entornos y entonces se podría detectar nuevas señales.

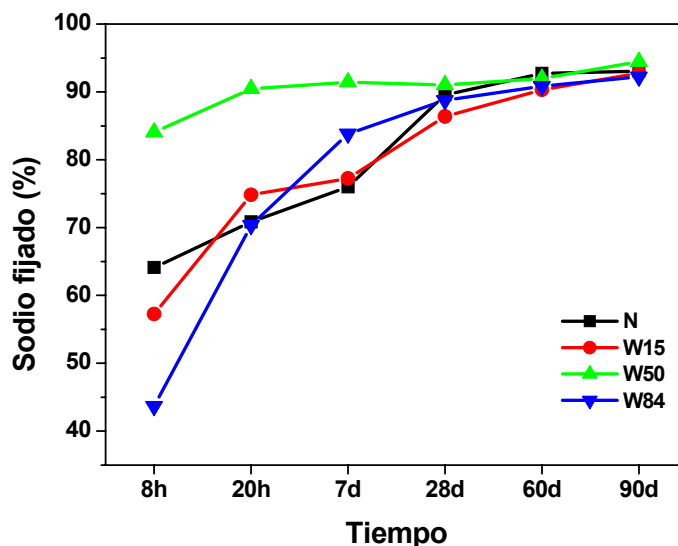


**Figura IV.3.2.3.5.** Estructura de las zeolitas de la familia de las Gismondinas [83] y posibles localizaciones de los cationes de sodio.

En la Figura IV.3.2.3.2.**W84**, a la edad de 8 horas se observan seis señales, correspondientes a las posiciones de los cationes de sodio en la estructura de la zeolita P y al intercambio de dichos cationes entre ambas posiciones. Según avanza la reacción el número de picos disminuye, a la edad de 28 días se detectan cuatro picos que con el paso del tiempo se convierten en tres señales, una alrededor de  $-11$  ppm, asignada a los cationes de sodio en los anillos dobles de 8 unidades [74] y otros dos picos en torno a  $-0,7$  y  $-21,7$  ppm, que podrían corresponderse con los  $\text{Na}^+$  localizados en las proximidades de los anillos de 8 unidades.

En todos los sistemas se puede observar que la anchura de la señal del  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR aumenta con el tiempo de reacción. Esto es indicativo de que el sodio se va incorporando a la estructura del gel N-A-S-H. Estos datos son corroborados con los datos obtenidos al medir el sodio fijado en las muestras activadas. En la Figura IV.3.2.3.6. se muestra los cambios en el contenido de sodio fijado de todos los sistemas

en el tiempo. El porcentaje de sodio fijado fue determinado por diferencia con respecto al sodio soluble en agua, utilizando para su determinación un cromatógrafo iónico (modelo DX 500 de Dionex) siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [84].



**Figura IV.3.2.3.6.** Evolución de la cantidad de sodio soluble en el tiempo de todos los sistemas de trabajo.

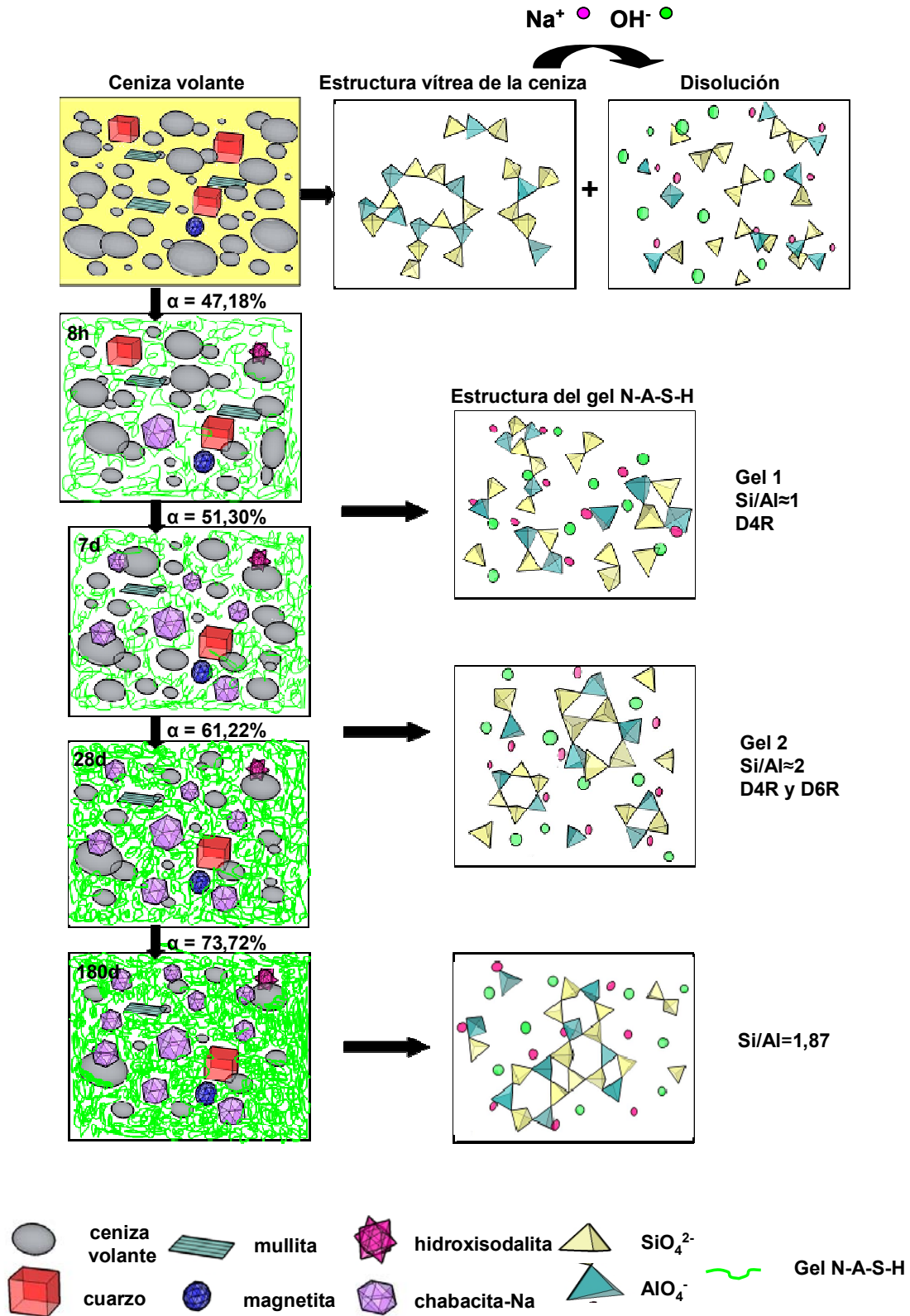
Como puede observarse en esta figura, el porcentaje de sodio fijado aumenta con el tiempo de reacción, ya que el porcentaje de gel N-A-S-H y de zeolitas formados en los diferentes sistemas es mayor y el contenido de sodio que incorporan estos productos a su estructura es superior.

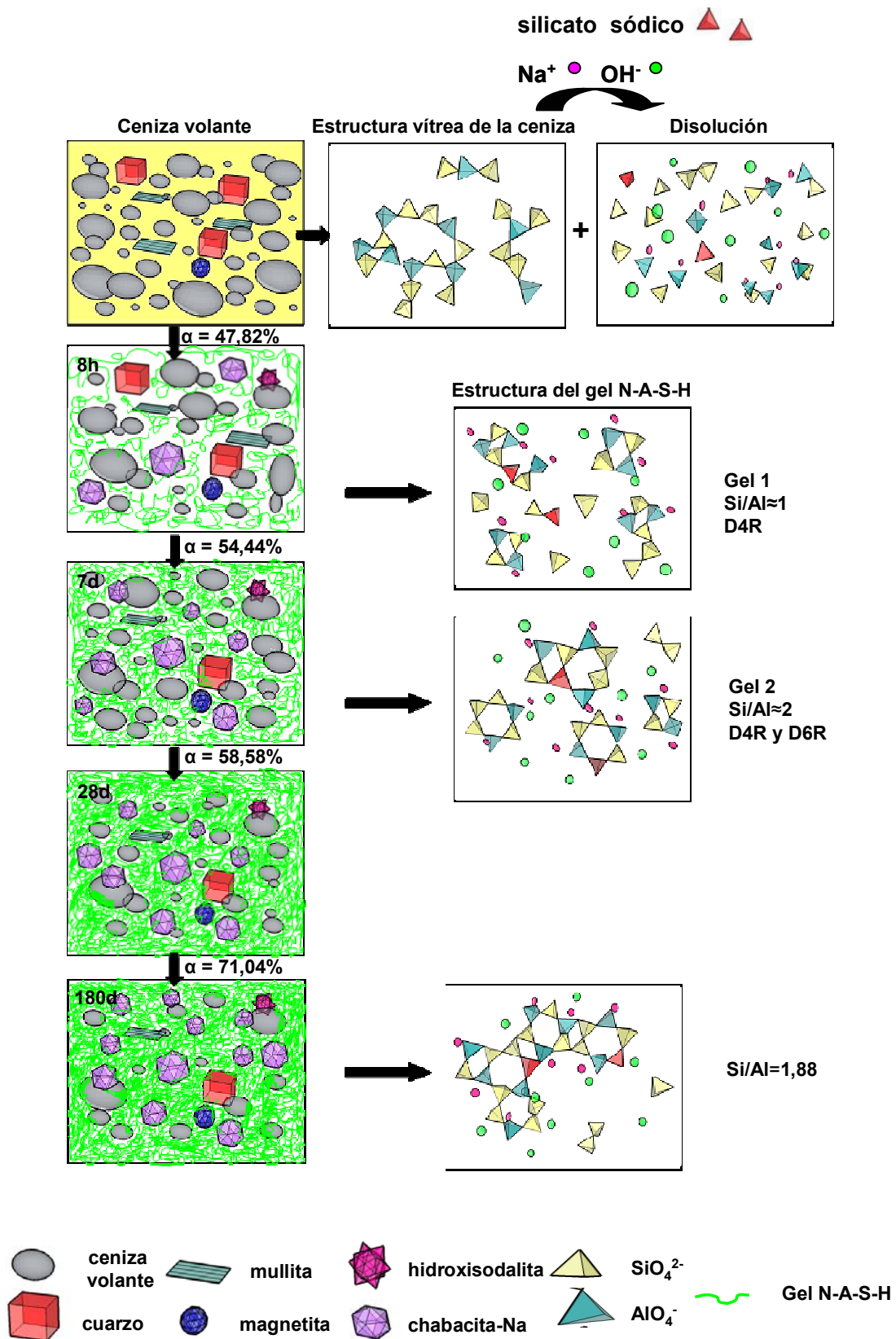
En definitiva los datos obtenidos por  $^{23}\text{Na}$  vienen a confirmar los resultados obtenidos por otras técnicas siendo el hecho más destacable la confirmación de que el sodio se encuentra hidratado en la estructura de los productos de reacción compensando el déficit de carga generado al producirse la sustitución de un silicio por un aluminio.

#### **IV.4. PROPUESTA DE LOS MODELOS ESTRUCTURALES**

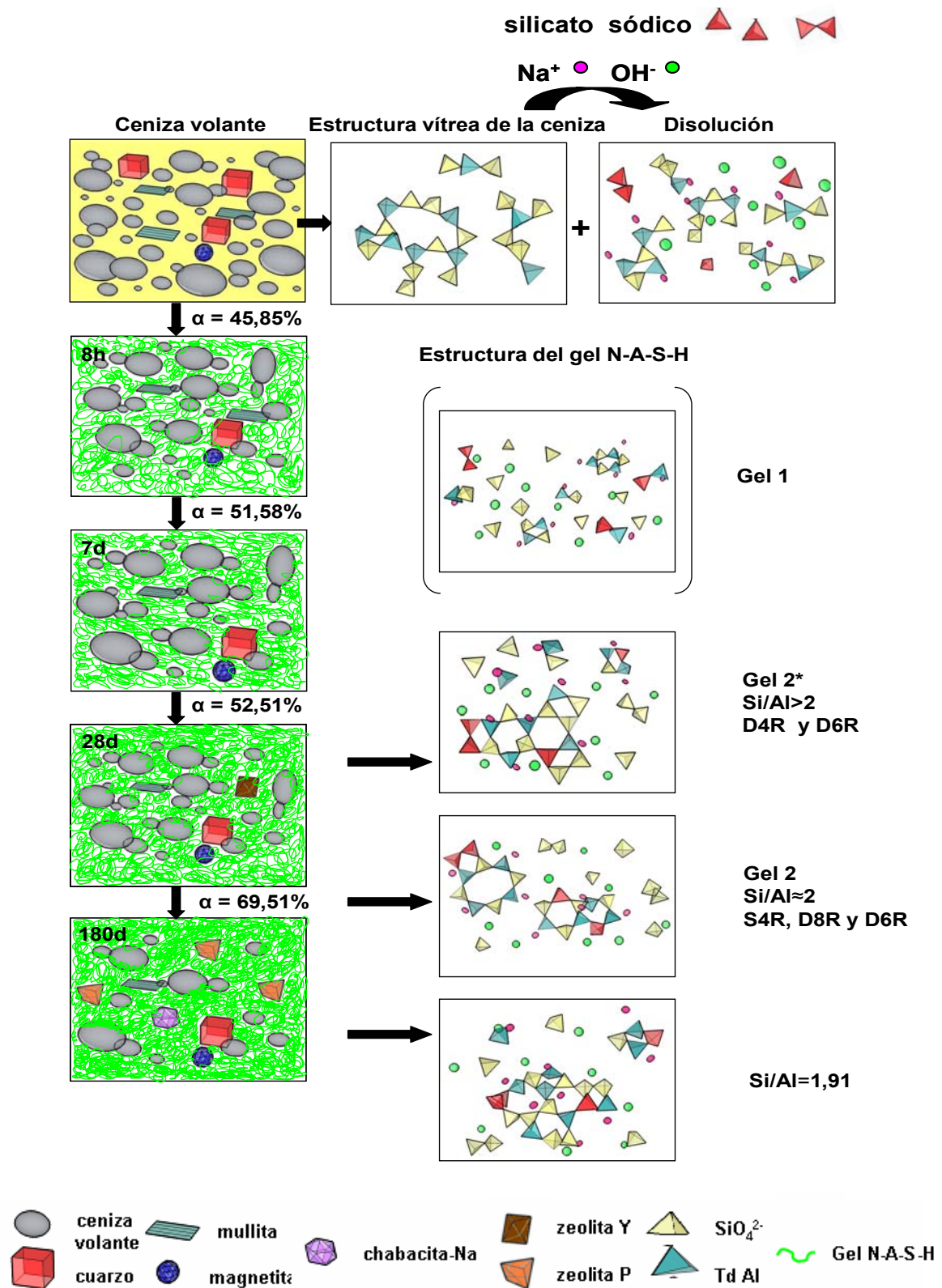
En este apartado se presenta gráficamente la evolución de las fases que constituyen el material inicial y las que forman los distintos sistemas de trabajo (sistema **N**, **W15**, **W50** y **W84**) a lo largo del tiempo. En estas figuras se puede observar que el material inicial está formado únicamente por cenizas volantes, cuarzo, mullita y magnetita. Cuando se produce la activación alcalina de dicho material con las diferentes disoluciones alcalinas precipita un gel N-A-S-H y distintas especies zeolíticas (su cantidad y naturaleza depende del tipo de activador y del tiempo de reacción) además se detectan las mismas fases minoritarias cristalinas (cuarzo y mullita en un menor porcentaje) y un número inferior de esferas de ceniza volantes, algunas de ellas atacadas parcialmente. Estas representaciones gráficas de la microestructura del material se han realizado teniendo en cuenta los datos obtenidos a través de XRD, SEM.

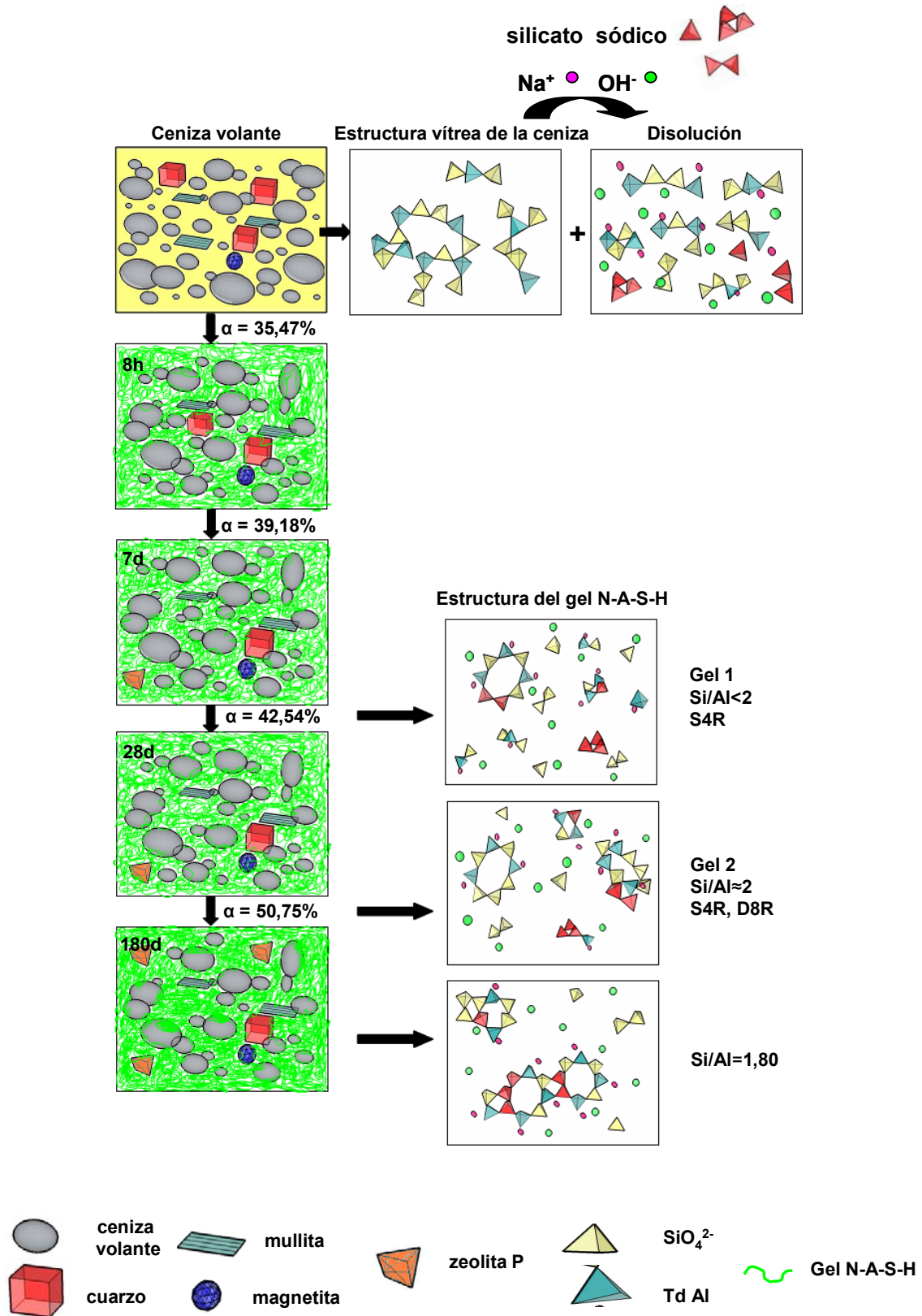
También se muestra una descripción más detallada de la evolución del gel N-A-S-H, principal producto de reacción en la activación alcalina de cenizas volantes, a escala nanométrica en función del tiempo de curato térmico para los cuatro sistemas objeto de estudio. Inicialmente, se puede observar como la estructura vítrea de la ceniza volante al contactar con una disolución alcalina (**N**, **W15**, **W50** y **W84**) se disuelve. Posteriormente, las especies disueltas reaccionan entre sí para formar estructuras más polimerizadas y cuando se alcanza un grado de saturación precipita el gel N-A-S-H. En estas figuras se observa como la estructura y composición de este gel varía en función del tiempo de reacción y de la disolución alcalina empleada. Estas representaciones se han llevado a cabo teniendo en cuenta los datos obtenidos mediante FTIR y NMR MAS.

Descripción gráfica de la microestructura del sistema N

***Descripción gráfica de la microestructura del sistema W15***



**Descripción gráfica de la microestructura del sistema W50**

***Descripción gráfica de la microestructura del sistema W84***

#### **IV.5. CONCLUSIONES**

Las conclusiones mas relevantes que se pueden extraer tras la interpretación de los resultados descritos y discutidos en el Capitulo IV de la presente tesis doctoral son las siguientes:

##### **A) CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS ASPECTOS MECÁNICOS Y MINERALÓGICOS**

1.- Un gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) es el principal producto de reacción en todos los sistemas cementantes desarrollados en el presente trabajo. Dicho gel presenta un gran desorden estructural a largo y medio alcance que lo hace amorfo a la difracción de Rayos X.

2.- El gel N-A-S-H a nivel nanométrico pone de manifiesto una estructura tridimensional de naturaleza pre-zeolítica. No es casual, por lo tanto, que diferentes especies zeolíticas constituyan también, adicionalmente, una parte importante de los materiales cementantes objeto de estudio en esta tesis doctoral.

3.- La observación de la evolución mecánico-resistente que a lo largo del tiempo presentan los distintos materiales estudiados, indica que la prolongación del curado térmico afecta siempre positivamente al desarrollo mecánico de todas las matrices estudiadas (al menos hasta los 6 meses en que se detuvieron los ensayos).

4.- Igualmente se concluye que la presencia de sílice soluble en la disolución activadora ejerce un papel fundamental en el desarrollo inicial de las resistencias mecánicas.

5.- Cuando se correlaciona el comportamiento mecánico de las cenizas volantes activadas alcalinamente con su composición mineralógica, se deduce en primer lugar que no siempre mayores grados de reacción de la ceniza original van asociados a mayores resistencias mecánicas dado que el tipo y naturaleza de los productos de reacción juegan un papel determinante en el desarrollo mecánico del material. Todo los datos indican que el gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H), principal producto de reacción, es el que confiere al material las propiedades cementantes (adherentes) y por supuesto mecánico-resistentes. Un mayor contenido de este “precursor zeolítico” en el material implica unas mayores resistencias mecánicas. Sin embargo, un mayor contenido de zeolitas cristalinas en el material es opuesto a un mayor desarrollo mecánico.

6.- Las zeolitas cristalizan cuando las partículas de gel alcanzan un tamaño crítico, de manera que mayores porcentajes de zeolitas implican menores porcentajes de gel. El tiempo, naturalmente, favorece la cristalización de zeolitas. En este sentido es extraordinariamente importante entender el papel que juega la presencia de sílice soluble en el sistema reactante con relación al comportamiento mecánico del material producido.

7.- Las zeolitas formadas en los sistemas **N** y **W15** son las mismas: Sodalita hidratada, Chabacita-Na y Cancrinita. En el sistema **W50** a los 28 días se detecta la zeolita Y, que aumenta su cantidad con el tiempo (hasta los 90 días) para luego desaparecer y dar paso a la Chabacita-Na, zeolita P y Filipsita. Finalmente, en el sistema **W84** las especies que cristalizan son la zeolita P y la Filipsita.

8.- Altos porcentajes de sílice soluble en la disolución activadora tienen el efecto de ralentizar la disolución inicial de la ceniza y por lo tanto la de decelerar la cinética de activación de la misma. Sin embargo este efecto (negativo en términos de desarrollo mecánico) se ve compensado por el hecho de que dicha sílice se encuentra en un estado de elevada polimerización lo que favorece la formación, desde el inicio de las reacciones, de un gel muy condensado, con participación de especies moleculares grandes, que lo hace muy denso y compacto y en definitiva, mecánicamente muy resistente.

9.- Un incremento del contenido de sílice soluble en la disolución activadora se traduce en un rápido aumento de la relación Si/Al del gel N-A-S-H formado. Sin embargo la relación Si/Al de todos los geles estudiados tiende a igualarse con el tiempo. Todo ello permite establecer la hipótesis de que la adición de sílice soluble afecta mucho a las etapas intermedias de la reacción de activación de la ceniza volante pero no influye decisivamente en el resultado final de dicha reacción y es por eso que tras prolongados tiempos de reacción el desarrollo mecánico de los distintos materiales es muy parecido.

## **B) CONCLUSIONES RELATIVAS A LOS ASPECTOS NANOESTRUCTURALES**

10.- La técnica de IR aporta información relevante sobre la nanoestructura del gel N-A-S-H. Dicho gel presenta dos bandas características, una banda ancha que aparece en torno a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión asimétrica de los enlaces T-O (T = Si, Al) y otra banda que aparece a  $460\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de deformación de los enlaces T-O-T.

11.- El gel de aluminosilicato formado, a medida que la reacción avanza, se enriquece gradualmente en silicio. Este proceso se manifiesta en un desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O hacia frecuencias superiores. El hecho de incrementar el contenido de sílice soluble (sistemas **W50** y **W84**) reduce ligeramente la magnitud de dichos desplazamientos.

12.- Un estudio más profundo de esta banda asociada al gel de aluminosilicato alcalino se llevó a cabo mediante una deconvolución de la misma. En dicha banda se pueden distinguir entre dos tipos de enlaces Si-O: enlaces puente Si-O(Si) ( $\approx 1148$  y  $1008\text{ cm}^{-1}$ ) y enlaces terminales Si-O $^-$  ( $\approx 935$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ ). La intensidad del doblete correspondiente a los enlaces puente Si-O(Si) aumenta con el contenido de sílice soluble y con la prolongación del tiempo de curado térmico en detrimento de la intensidad del doblete de los enlaces terminales Si-O $^-$ . Este hecho se manifiesta en una mayor polimerización del gel resultante.

13.- La técnica de IR confirma la presencia de las mismas zeolitas que se habían observado a partir de la técnica de XRD. La incorporación de una mayor cantidad de sílice soluble al medio ralentiza la formación de zeolitas.

14.- La resonancia magnética nuclear permite interpretar la disposición atómica de los esqueletos nanoestructurales de los materiales así como la interacción entre átomos de diferente naturaleza. Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  de estos materiales tienen unos perfiles muy anchos y poco definidos y por lo tanto son de difícil interpretación, por lo que para su estudio se ha recurrido a su descomposición matemática. La indefinición de estos espectros es más acusada en los primeros momentos de reacción y también a medida que aumenta el contenido de silicio en los sistemas de trabajo.

15.- La evolución del gel N-A-S-H es idéntica en los sistemas **N**, **W15** y **W84**, de manera que a medida que se incrementa el tiempo de curado aumenta la amplitud de las unidades  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  y  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  a expensas de la intensidad de las unidades  $\text{Q}^4(3\text{Al})$  y  $\text{Q}^4(4\text{Al})$ , lo que indica que con el paso del tiempo el tectosilicato formado se va enriqueciendo en silicio. Mientras que en el sistema **W50** se observa desde el principio que el porcentaje de unidades ricas en silicio es muy superior al de unidades ricas en aluminio.

16.- Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de NMR MAS de los materiales activados está constituidos por dos componentes. Una componente centrada en +53,0 ppm, asociada al aluminio tetraédrico presente en los restos de ceniza volante sin activar y otra componente hacia valores más altos, entre +57 y +59 ppm, que se asocia a la presencia de  $\text{Al}_\text{T}$  en los productos de reacción formados, independientemente de la disolución activadora empleada y del tiempo de reacción.

17.- La posición y la anchura de la señal del gel varía en función de la disolución activadora empleada y del tiempo de curado térmico. Por una parte, un mayor ángulo medio del enlace Al-O-Si de las estructuras de los productos de reacción implica un menor desplazamiento químico y por otra parte, un aumento del contenido de sílice hace

que las señales sean más anchas y más asimétricas, mientras que una disminución de la anchura de la señal se produce al aumentar el tiempo de curado.

18.- Los espectros de  $^{23}\text{Na}$  de NMR MAS de todos los productos de reacción muestran que el sodio se encuentra hidratado. Las pequeñas diferencias observadas en las posiciones y en la anchura de la señal de sodio se deben a la disolución activadora empleada y al tiempo de curado. Las posiciones que ocupan los  $\text{Na}^+$  son idénticas a las que ocupa en las zeolitas precipitadas en cada sistema. El número de señales disminuye según avanza la reacción, porque se produce un intercambio más rápido de los cationes sodio entre dos posiciones diferentes y la anchura aumenta con el tiempo de reacción, el sodio se va incorporando a la estructura de los productos de reacción.

Los resultados más relevantes de este capítulo hasta el momento han dado lugar a las siguientes publicaciones (recogidas en el capítulo VII):

- 1.- A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, **M. Criado** “Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures”, *Mater. Construcc.*, 54, (2004), p. 77-91.
- 2.- A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, **M. Criado** “Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model”, *Cem. Concr. Res.*, 35, (2005), p. 1204-1209.
- 3.- **M. Criado**, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Alkali activation of fly ash. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio. Part I: FTIR study”, *Microp. Mesop. Mat.*, (2007), (disponible on line marzo 2007).
- 4.- **M. Criado**, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash.”, *Cem. Concr. Res.*, 37, (2007), p. 671-679.
- 5.- **M. Criado**, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash. Part II:  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR survey”, *Microp. Mesop. Mat.*, (disponible on line junio 2007).

**IV.6. BIBLIOGRAFÍA**

1. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, *Fuel*, 82, (2003), p. 2259-2265.
2. D. W. Breck “Zeolite Molecular Sieves”, Ed. Krieger, Florida, USA, (1974).
3. A. Dyer “An introduction to zeolite molecular sieves”, Ed. Wiley, New York, USA, (1988).
4. H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, “Introduction to zeolite science and practice, Studies in Surface Science and Catalysis”, Ed. Elsevier Science BV, Amsterdam, Holland, p. 137, (2001).
5. A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz “Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, (2004), p. 1141-1145.
6. M. L. Granizo, S. Alonso, M. T. Blanco-Varela, A. Palomo “Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, (2002), p. 225-231.
7. A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”, *Fuel*, 85, (2006), p. 625-634.
8. A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, M. A. G. Aranda “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction”, *Fuel*, 85, (2006), p. 1960-1969.



9. A. Palomo, F. P. Glasser, "Chemically-Bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin", *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, (1992), p. 107-112.
10. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes", *Microp. Mesop. Mat.*, 91, (2006), p. 111-119.
11. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccade, "Synthesis of zeolites: an overview, *Zeolites: Science and technology*", Ed. NATO ASI Series 80, Holland, p. 109-147, (1984).
12. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado "Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures", *Mater. Construcc.*, 54, (2004), p. 77-91.
13. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda and A. Palomo "An XRD study of the effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio on the alkali activation of fly ash.", *Cem. Concr. Res.*, 37, (2007), p. 671-679.
14. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo "Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator", *Cem. Con. Res.*, 35, (2005), p. 1984-1992.
15. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model", *Cem. Concr. Res.*, 35, (2005), p. 1204-1209.
16. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda "Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete", 8<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. Las Vegas, USA, Supplementary Volume, p. 545-558, (2004).
17. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators", *Mater. Construcc.*, 56, (2006), p. 51-65.

18. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Activating fly ashes: enlarging the concept of cementitious material”, Proceedings of the International Symposium “Celebrating Concrete: People and Practice”, Dundee, Scotland, p. 325-334, (2003).
19. M. Criado, A. Fernández-Jiménez; A. Palomo “Microestructural features of fly ash based cementitious geopolymers”, Cement and Concrete Science Incorporating 1<sup>st</sup> HFW Taylor Memorial Lecture. University of Leeds, United Kingdom, Session 4: Studies of hydrates and geopolymers, (2003).
20. J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer “Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results”, Chem. Mater., 17, (2005), p. 3075-3085.
21. W. M. Kriven, J. Bell, M. Gordon “Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry”, Cer. Eng. and Sci. Proc., 25, (2004), p. 57-79.
22. S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein “Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature”, Science, 283, (1999), p. 958-960.
23. H. Xu, J.S.J. Van Deventer “Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM”, Cem. Concr. Res., 32, (2002), p. 1705-1716.
24. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, Microp. Mesop. Mat., 86, (2005), p. 207-214.
25. W. Mozgawa, M. Sitarz “Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures” J. Molecular Structure, 614, (2002), p. 273-279.
26. A. T. Bell “NMR applied to zeolite synthesis”, Colloids and Surfaces A, 158, (1999), p. 221-234.
27. A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke “Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions”, J. Phys. Chem., 93, (1989), p. 1741-1744.

28. A. V. McCormick, A. T. Bell, C. J. Radke “Quantitative determination of siliceous species in sodium silicate solutions by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy”, *Zeolites*, 7, (1987), p. 183-190.
29. W. Mozgawa “The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolitas”, *J. Mol. Struct.*, 596, (2001), p. 129-137.
30. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita “Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures”, *J. Mol. Struct.*, 511-512, (1999), p. 251-257.
31. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa “Identification of silicoxygen rings in  $\text{SiO}_2$  based on IR spectra”, *Spectrochimica Acta A* 56, (2000), p. 1819-1823.
32. M. Handke, M. Sitarz, W. Mozgawa “Model of silicoxygen ring vibrations”, *J. Mol. Struct.*, 450, (1998), p. 229-238.
33. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke “Rings in the structure of silicate glasses”, *J. Mol. Struct.*, 511-512, (1999), p. 281-285.
34. D. Novembre, B. Di Sabatino, D. Gimeno, M. Garcia-Vallès, S. Martínez-Manet “Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy)”, *Microp. Mesop. Mat.*, 75, (2004), p. 1-11.
35. E. M. Flanigen, H. A. Khatami, H. A. Szymanski “Infrared structural studies of zeolita frameworks”, *Advances in Chemistry Series n° 101, Molecular Sieve Zeolitas*, 16, (1971), p. 201-229.
36. V. C. Lovat, R. and S. Chandrasekhar “Formation of zeolite from the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in alkaline medium ( $\text{pH}>10$ )”, *Zeolites*, 13, (1993), p. 524-533.
37. J. A. Gadsden “Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds”, Ed. Butterworths, London, England, (1975).
38. P. K. Dutta, D. C. Shieh, M. Puri “Raman spectroscopic study of the synthesis of zeolite Y”, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), p. 2332-2336.

- 
39. C. Covarrubias, R. García, R. Arraigada, J. Yáñez, M. T. Garland “Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite”, *Microp. Mesop. Mat.*, 88, (2006), p. 220-231.
40. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, I. Galuskina “The non-ring cations influence on silicoxygen ring vibrations”, *J. Mol. Struct.*, 555, (2000), p. 357-362.
41. M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke “Vibrational spectra of complex ring silicate anions-method of recognition”, *J. Mol. Struct.*, 404, (1997), p. 193-197.
42. S. Markovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic “FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline”, *J. Mol. Struct.*, 654, (2003), p. 223-234.
43. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Alkali activation of fly ash. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio. Part I: FTIR study”, *Microp. Mesop. Mat.*, (2007), (disponible on line).
44. G. Engelhardt, D. Michel “High resolution solid state NMR of silicates and zeolite”, Ed. Wiley, London. England, (1987).
45. J. Klinowski “Nuclear magnetic resonance studies of zeolites”, *Progress in NMR Spectroscopy*, 16, (1984), p. 237-309.
46. G. Engelhardt, S. Luger, J. Ch. Buhl and J. Felsche “ $^{29}\text{Si}$  MAS NMR of aluminosilicate sodalites: Correlations between chemical shifts and structure parameters” *Zeolites*, 9, (1989), p. 182-186.
47. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak and G. Engelhardt “Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981), p. 4992-4996.
48. P. S. Neuhoff, J. F. Stebbins and D. K. Bird, “Si-Al disorder and solid solutions in analcime, chabazite, and wairakite”, *American Mineralogist*, 88, (2003), p. 410-423.

- 
49. A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, J. M. Serratosa “ $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation”, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), p. 760-765.
50. M. Kato, H. Nishido “Simulation of  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra and modelling of aluminium ordering in the zeolites with PHI type framework”, *Microp. Mesop. Mat.*, 61, (2003), p. 261-371.
51. G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, W. Wieker, D. Hoebbel “ $^{29}\text{Si}$  –NMR spectroscopy of silicate solutions. II. On the dependence of the structure of silicate anions in water solutions from the Na: Si ratio”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418, (1975), p. 17-28.
52. X. S. Zhao, G. Q. Lu and H. Y. Zhu “Effects of ageing and seeding on the formation of zeolite Y from coal fly ash”, *J. of Porous Materials*, 4, (1997), p. 245-251.
53. S. Gomes, M. François “Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR”, *Cem. Concr. Res.*, 30, (2000), p. 175-181.
54. R. K. Harris, C. T. G. Knight “Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part IV. Tetraalkylammonium hydroxide solutions”, *J. Molecular Structure*, 78, (1982), p. 273-278.
55. R. K. Harris, J. Jones, C. T. G. Knight, R. H. Newman “Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. Part VII. Exchange rates between anions”, *J. Molecular Liquids*, 29, (1984), p. 63-74.
56. M. R. Anseau, J.P. Leung, N. Sahai, and T.W. Swaddle, “Interactions of silica ions with Zinc (II) and Aluminium (III) in alkaline aqueous solution” *Inor. Chem*, 44, (2005), p. 8023-8032.
57. R. K. Iler, “The chemistry of silica” Ed. Wiley, New York, USA, (1979).
58. R. Barrer “Hydrothermal chemistry of zeolites”, Ed. Academic Press, England, (1982).

59. T. Threlfall "Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule", Organic Process Research & Development, 7, (2003), p. 1017-1027.
60. P. Duxson, J.L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat. W. M. Kriven, J.S.J. van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties" Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 269, (2005), p. 47-58.
61. M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz "Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR survey", Microp. Mesop. Mat., (disponible on line)
62. S. Ganapathy, K. U. Gore, R. Kumar and J. P. Amoureux "Multinuclear (<sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>47,49</sup>Ti) solid-state NMR of titanium substituted zeolite USY", Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 24, (2003), p. 184-195.
63. D. Muller, W. Gessner, H. J. Behrens and G. Scheler "Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution <sup>27</sup>Al NMR", Chemical Physics Letters, 79, (1981), p. 59-62.
64. D. Muller, D. Hoebbel, W. Gessner "<sup>27</sup>Al NMR studies of aluminosilicate solutions. Influences of the second coordination sphere on the shielding of aluminium", Chemical Physics Letters, 84, (1981), p. 25-29.
65. E. Lippmaa. A. Samoson, M. Mägi "High-resolution <sup>27</sup>Al NMR of aluminosilicates", J. Am. Chem. Soc., 108, (1986), p. 1730-1735.
66. G. J. Kennedy, S. L. Lawton, A. S. Fung, M. K. Rubin, S. Steuernagel "Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49", Catalysis Today, 49, (1999), p. 385-399.
67. J. V. Smith, C. S. Blackwell "Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs", Nature, 303, p. 223-225, (1983).
68. J. V. Smith, C. S. Blackwell, G. L. Hovis "NMR of albite-microcline series", Nature, 309, p.140-142, (1984).

69. N. Shigemoto, S. Sugiyama, H. Hayashi, K. Miyaura "Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS", *Journal of Materials Science*, 30, (1995), p. 5777-5783.
70. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers", *Inter. J. of Inorganic Mat.*, 2, (2000), p. 309-317.
71. V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate", *Mat. Research Bulletin*, 38, (2003), p. 319-331.
72. I. Hannus, Z. Kónya, J. B. Nagy, P. Lentz, I. Kiricsi "Solid state MAS NMR investigation of Y-type zeolites reacted with chlorofluorocarbons", *Applied Catalysis B: Environmental*, 17, (1998), p. 157-166.
73. I. Hannus, I. Kiricsi, P. Lentz, J. B. Nagy "Characterisation of alkali ions in the Y-type zeolites by multi MAS NMR studies", *colloids and surfaces A*, 158, (1999), p. 29-34.
74. M. Hunger, P. Sarv, A. Samoson "Two-dimensional triple-quantum  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectroscopy of sodium cations in dehydrated zeolites", *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9, (1997), p. 115-120.
75. M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio "Cation-site location in a natural Chabazite", *Acta Cryst.*, B38, (1982), p. 602-605.
76. W. J. Mortier, J. J. Pluth, J. V. Smith "Positions of cations and molecules in zeolites with the Chabazite framework I. Dehydrated Ca-exchanged Chabazite", *Mat. Res. Bull.*, 12, (1977), p. 97-102.
77. W. J. Mortier, J. J. Pluth, J. V. Smith "Positions of cations and molecules in zeolites with the Chabazite framework III. Dehydrated Na-exchanged Chabazite", *Mat. Res. Bull.*, 12, (1977), p. 241-250.
78. A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, N. Rajic, V. Kaucic "Rietveld refinement of a chabazite-like aluminophosphate containing a  $[\text{Ni}(1, 2-$

- diaminoethane) $_2$ O $_2$ ] $^{2-}$  complex bridge”, *Microp. Mesop. Mat.*, 47, (2001), p. 269-274.
79. J. J. Liang and B. L. Sherrif “Lead exchange into zeolite and clay minerals: A  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  solid-state NMR study”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, (1993), p. 3885-3894.
80. L. B. Welsh, S. L. Lambert “Perspectives in Molecular Sieve Science”, Eds. W.H. Flank, T.E. Whyte, American Chemical Society, Washington, USA, (1988), p. 33.
81. M. Hunger, G. Engelhardt, J. Weitkamp “Solid-state  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance spectroscopic investigations of cation location and migration in zeolites LaNaY”, *Microporous Materials*, 3, (1995), p. 497-510.
82. K.H. Lim, C.P. Grey “Characterization of extra-framework cation positions in zeolites NaX and NaY with very fast  $^{23}\text{Na}$  MAS and multiple quantum MAS NMR spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (2000), p. 9768-9780.
83. M. Wiebcke, B. Marler “Two polymorphs of a tetramethylammonium zincophosphate with diamond net-related frameworks containing  $[\text{H}_3\text{O}_4(\text{P})_4]$  hydroxyl nests: solution-mediated and mechanochemical phase transformations and crystal structures”, *Solid State Sciences*, 6, (2004), p. 213-223.
84. M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez “Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products”, *Fuel*, 84, (2005), p. 2048-2054.



**IV.7. ANEXO**

**Tabla 1. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución N.**

		<b>-78/ 80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ 89</b>	<b>-93/ 95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-82.4</b>		<b>-88.2</b>	<b>-93.2</b>	<b>-98.5</b>	<b>-103.5</b>	<b>-109.2</b>	<b>-115.9</b>
	Anchura	5.90		5.34	5.34	5.34	5.34	6.40	5.80
	Integral (%)	6.40		19.73	18.03	21.09	14.29	14.70	5.77
<b>7d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.9</b>	<b>-88.2</b>	<b>-93.3</b>	<b>-98.9</b>	<b>-104.0</b>	<b>-108.8</b>	<b>-115.1</b>
	Anchura		3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69
	Integral (%)		6.65	14.69	21.49	27.55	17.59	8.56	3.47
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		<b>-84.5</b>	<b>-88.3</b>	<b>-93.3</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.0</b>	<b>-108.4</b>	
	Anchura		3.81	3.64	3.64	3.64	3.64	3.64	
	Integral (%)		6.34	14.63	24.44	30.50	18.04	6.06	
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	<b>-79.4</b>	<b>-83.2</b>	<b>-86.9</b>	<b>-93.3</b>	<b>-98.6</b>	<b>-104.0</b>	<b>-108.7</b>	
	Anchura	3.47	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46	
	Integral (%)	3.60	5.62	8.14	22.89	29.05	16.18	5.14	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.6</b>	<b>-88.5</b>	<b>-93.5</b>	<b>-98.9</b>	<b>-104.1</b>	<b>-109.0</b>	<b>-113.9</b>
	Anchura		3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
	Integral (%)		4.63	12.94	21.22	30.58	18.80	7.89	3.94

**Tabla 2. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W15 (52,06% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		<b>-78/ 80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ 89</b>	<b>-93/ 95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-81.5</b>		<b>-87.9</b>	<b>-93.2</b>	<b>-98.8</b>	<b>-103.9</b>	<b>-108.8</b>	<b>-114.2</b>
	Anchura	4.79		4.79	4.79	4.80	4.79	4.79	4.79
	Integral (%)	7.28		17.85	22.25	23.09	17.03	8.38	4.12
<b>7d</b>	Pos. (ppm)		<b>-84.3</b>	<b>-88.2</b>	<b>-93.3</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.3</b>	<b>-108.8</b>	<b>-113.6</b>
	Anchura		3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70
	Integral (%)		6.44	12.43	24.04	28.93	17.09	6.44	4.64
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		<b>-84.9</b>	<b>-88.7</b>	<b>-93.5</b>	<b>-98.8</b>	<b>-104.1</b>	<b>-108.7</b>	<b>-112.4</b>
	Anchura		3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57	3.57
	Integral (%)		5.94	12.75	24.34	28.44	18.06	6.86	3.61
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		<b>-84.5</b>	<b>-88.5</b>	<b>-93.4</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.1</b>	<b>-109.4</b>	
	Anchura		3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	
	Integral (%)		7.21	13.53	24.27	30.40	18.20	6.38	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-84.6</b>	<b>-88.7</b>	<b>-93.5</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.0</b>	<b>-108.0</b>	<b>-111.4</b>
	Anchura		3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61	3.61
	Integral (%)		5.57	10.54	22.24	32.47	18.31	6.68	4.20

**Tabla 3. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución del W50 (55,80% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		<b>-70</b>	<b>-78/ -80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ -89</b>	<b>-93/ -95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-72.2</b>	<b>-80.0</b>		<b>-87.3</b>	<b>-93.7</b>	<b>-100.6</b>		<b>-107.6</b>	<b>-115.1</b>
	Anchura	6.88	6.88		6.88	6.88	6.88		6.88	6.88
	Integral (%)	3.71	10.33		22.43	25.62	19.17		13.10	5.64
<b>7d</b>	Pos. (ppm)	<b>-73.7</b>	<b>-81.7</b>		<b>-87.9</b>	<b>-94.0</b>	<b>-100.1</b>		<b>-106.8</b>	<b>-113.6</b>
	Anchura	7.18	7.18		7.18	7.18	7.18		7.18	7.18
	Integral (%)	2.77	9.28		23.23	25.47	20.03		12.77	6.45
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		<b>-78.9</b>	<b>-84.5</b>	<b>-89.2</b>	<b>-94.8</b>	<b>-101.4</b>		<b>-109.0</b>	<b>-116.8</b>
	Anchura		6.99	6.99	6.99	6.99	6.99		6.99	6.69
	Integral (%)		5.40	11.82	20.29	28.63	21.04		8.84	3.98
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		<b>-78.9</b>	<b>-84.5</b>	<b>-89.2</b>	<b>-94.4</b>	<b>-100.4</b>		<b>-106.8</b>	<b>-113.5</b>
	Anchura		5.75	5.75	5.75	5.75	5.75		5.75	5.75
	Integral (%)		4.95	11.43	21.43	28.57	19.97		9.69	3.96
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-80.7</b>	<b>-85.1</b>	<b>-89.1</b>	<b>-93.4</b>	<b>-98.6</b>	<b>-103.6</b>	<b>-108.6</b>	<b>-113.2</b>
	Anchura		4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01
	Integral (%)		3.00	7.40	10.89	20.02	27.68	17.76	8.08	5.18

**Tabla 4. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W84 ( 59,51% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		<b>-78/ -80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ -89</b>	<b>-93/ -95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-81.3</b>	<b>-85.5</b>	<b>-89.1</b>	<b>-93.7</b>	<b>-98.4</b>	<b>-103.1</b>	<b>-108.1</b>	<b>-114.2</b>
	Anchura	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21
	Integral (%)	3.69	12.10	14.95	20.69	19.68	11.79	11.81	5.28
<b>7d</b>	Pos. (ppm)	<b>-80.6</b>	<b>-85.2</b>	<b>-89.3</b>	<b>-94.1</b>	<b>-99.5</b>	<b>-104.5</b>	<b>-109.5</b>	<b>-117.6</b>
	Anchura	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56
	Integral (%)	3.96	8.59	15.89	23.43	22.17	13.24	8.60	4.12
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	<b>-75.4</b>	<b>-82.8</b>	<b>-88.4</b>	<b>-93.5</b>	<b>-98.2</b>	<b>-103.5</b>	<b>-109.5</b>	<b>-116.5</b>
	Anchura	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32
	Integral (%)	2.76	8.97	17.94	19.17	21.02	18.72	7.88	3.54
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	<b>-80.6</b>	<b>-85.2</b>	<b>-89.3</b>	<b>-93.4</b>	<b>-98.1</b>	<b>-103.4</b>	<b>-108.0</b>	
	Anchura	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	
	Integral (%)	5.50	9.40	15.21	21.33	25.73	16.46	6.37	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.4</b>	<b>-88.0</b>	<b>-93.0</b>	<b>-98.1</b>	<b>-103.4</b>	<b>-108.1</b>	<b>-111.8</b>
	Anchura		4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27
	Integral (%)		8.30	14.12	20.57	28.73	19.23	5.15	3.90

**Tabla 5. Evolución con el tiempo de las intensidades de las unidades ricas en aluminio ( $Q^4(4Al)+Q^4(3Al)$ ) y de las intensidades de las unidades ricas en silicio ( $Q^4(2Al)+Q^4(1Al)$ ) obtenidas de los espectros de MAS NMR del  $^{29}Si$  de los diferentes sistemas de trabajo.**

$Q^4(nAl)$	N		W15		W50		W84	
	4+3	2+1	4+3	2+1	4+3	2+1	4+3	2+1
<b>8h</b>	37.76	35.38	40.10	40.12	32.76	44.79	35.64	31.47
<b>7d</b>	36.18	45.14	36.47	46.02	32.51	45.50	39.32	35.41
<b>28d</b>	39.07	48.54	37.09	46.50	32.11	49.67	37.11	39.74
<b>90d</b>	31.03	45.23	37.80	48.60	32.86	48.54	36.54	42.19
<b>180d</b>	34.16	49.38	32.78	50.78	30.91	45.44	34.69	47.96

**Tabla 6. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}Al$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución N.**

		<b>-53.0</b>	<b>-57/ -59</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)		59.00
	Anchura	12.02	7.77
	Integral (%)	16.07	83.93
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		58.48
	Anchura		5.91
	Integral (%)		100
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		58.33
	Anchura	5.05	5.51
	Integral (%)	9.48	99.05
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		57.83
	Anchura	5.49	5.64
	Integral (%)	4.38	95.62

**Tabla 7. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}Al$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W15.**

		<b>-53.0</b>	<b>-57/ -59</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)		58.68
	Anchura	9.48	6.87
	Integral (%)	10.62	89.38
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		58.59
	Anchura		5.94
	Integral (%)		100
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		58.45
	Anchura	7.87	5.96
	Integral (%)	3.20	96.80
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		57.82
	Anchura	7.64	5.53
	Integral (%)	5.24	94.76

**Tabla 8. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W50.**

		<b>-53.0</b>	<b>-57/ -59</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)		58.42
	Anchura	15.74	11.11
	Integral (%)	39.88	60.12
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		59.66
	Anchura	11.06	8.49
	Integral (%)	36.46	63.54
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		59.40
	Anchura	8.34	7.63
	Integral (%)	27.01	72.99
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		57.91
	Anchura	7.94	6.33
	Integral (%)	16.53	83.47

**Tabla 7. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W84.**

		<b>-53.0</b>	<b>-57/ -59</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)		58.29
	Anchura	11.40	10.22
	Integral (%)	35.64	64.36
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		58.43
	Anchura	11.22	9.54
	Integral (%)	34.09	65.91
<b>90d</b>	Pos. (ppm)		58.16
	Anchura	10.60	7.78
	Integral (%)	32.54	67.46
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		57.86
	Anchura	9.97	6.14
	Integral (%)	32.06	67.94

**Tabla 8. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución N.**

		<b>+4/ -1</b>	<b>-2/ -4</b>	<b>-5/ -8</b>	<b>-9/ -14</b>	<b>-15/ -19</b>	<b>-20/ -27</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	+2.53	-2.37	-6.18	-10.84	-16.84	-23.22
	Anchura	6	4	4	6	6	6
	Integral (%)	10.85	24.76	28.13	23.92	8.46	3.88
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	+3.13		-5.65		-15.00	
	Anchura	8.5		8.5		8.5	
	Integral (%)	18.98		60.09		20.94	
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	+3.22		-5.48		-15.27	
	Anchura	8.5		8.5		8.5	
	Integral (%)	22.59		61.82		15.59	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	+2.01		-6.59		-16.00	
	Anchura	9.5		9.5		9.5	
	Integral (%)	21.61		55.16		23.23	

**Tabla 9. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W15.**

		+4/ -1	-2/ -4	-5/ -8	-9/ -14	-15/ -19	-20/ -27
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	+1.95	-2.81	-6.83	-11.64	-18.24	-25.14
	Anchura	6	4	4	6	6	6
	Integral (%)	13.36	17.03	21.10	29.39	12.79	6.33
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	+3.41		-6.15		-16.45	
	Anchura	9.3		9.3		9.3	
	Integral (%)	17.71		63.18		19.11	
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	+3.96		-5.78		-16.54	
	Anchura	9.7		9.7		9.7	
	Integral (%)	19.57		65.49		14.94	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	+1.95		-7.00		-17.02	
	Anchura	11		11		11	
	Integral (%)	22.55		57.09		20.36	

**Tabla 10. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W50.**

		+4/ -1	-2/ -4	-5/ -8	-9/ -14	-15/ -19	-20/ -27
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	+0.51		-5.82	-12.16	-18.96	-26.70
	Anchura	6		6	6	6	6
	Integral (%)	27.13		37.74	10.64	17.18	7.32
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	+3.49		-6.74		-15.54	-24.81
	Anchura	9		9		9	9
	Integral (%)	18.13		44.02		26.93	10.92
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	+2.47		-5.05	-13.30		-22.46
	Anchura	9		9	9		9
	Integral (%)	21.60		40.919	26.09		11.40
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	-0.33			-10.15		-20.57
	Anchura	10			10		10
	Integral (%)	23.87			51.83		24.30

**Tabla 11. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W84.**

		+4/ -1	-2/ -4	-5/ -8	-9/ -14	-15/ -19	-20/ -27
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	+0.49	-3.00	-6.27	-10.71	-17.05	-23.82
	Anchura	6	4	4	6	6	6
	Integral (%)	9.72	19.75	23.23	27.89	13.49	5.92
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	-0.70		-7.94		-15.49	-24.16
	Anchura	9		9		9	9
	Integral (%)	9.07		35.64		37.91	17.30
<b>90d</b>	Pos. (ppm)	+1.23			-9.81		-21.05
	Anchura	12			12		12
	Integral (%)	16.65			60.12		23.23
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	+0.06			-10.64		-22.06
	Anchura	11			11		11
	Integral (%)	20.86			55.85		23.29

## **V. ACTIVACIÓN ALCALINA EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE LA CRISTALIZACIÓN**



### **V.1. INFLUENCIA DE LOS SULFATOS EN LOS SISTEMAS ACTIVADOS CON LA DISOLUCIÓN N**

Una vez analizados en profundidad los productos de reacción obtenidos en la activación alcalina de las cenizas volantes en función de la disolución activadora empleada y del tiempo de reacción, se planteó la posibilidad de incorporar a nuestros sistemas de trabajo una serie de productos considerados a priori como promotores de las reacciones de activación. Dicha idea surgió de los conocimientos existentes en torno a la adición de pequeñas cantidades de ciertos oxianiones de los grupos VA, VIA y VIIA del sistema periódico (tales como nitrato, fosfato, arsenato, sulfato, bromato, iodato, etc.) que han demostrado favorecer la nucleación y cristalización de determinadas zeolitas [1-3].

A la hora de seleccionar el tipo de producto a añadir se tuvieron en cuenta varias premisas, entre ellas cabe resaltar la existencia de una importante línea de investigación que se está consolidando muy seriamente a nivel internacional, la cual consiste en estudiar la hidratación, desarrollo mecánico-resistente y durabilidad de mezclas de cemento Pórtland y de ceniza volante, con contenidos de ceniza muy superiores a los que actualmente admiten las normas, en condiciones de elevada alcalinidad. El principal objetivo fundamental de quienes trabajan en esta línea de investigación es el de contribuir al ahorro energético y a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, pero no es de menor interés el posible desarrollo de cementos que en su fraguado y endurecimiento generan una mezcla novedosa e interesante de geles cementantes: C-S-H + N-A-S-H [4-6]. El primero, bien conocido, característico de la hidratación del cemento Pórtland; y el segundo, menos conocido, objeto de estudio en esta tesis doctoral y característico de la activación alcalina de aluminosilicatos como las cenizas volantes.

La fabricación del cemento Pórtland, consisten fundamentalmente en un proceso de calcinación de una mezcla de caliza y arcilla, u otros materiales de composición global similar, a temperaturas comprendidas entre 1300-1500°C. El producto que sale

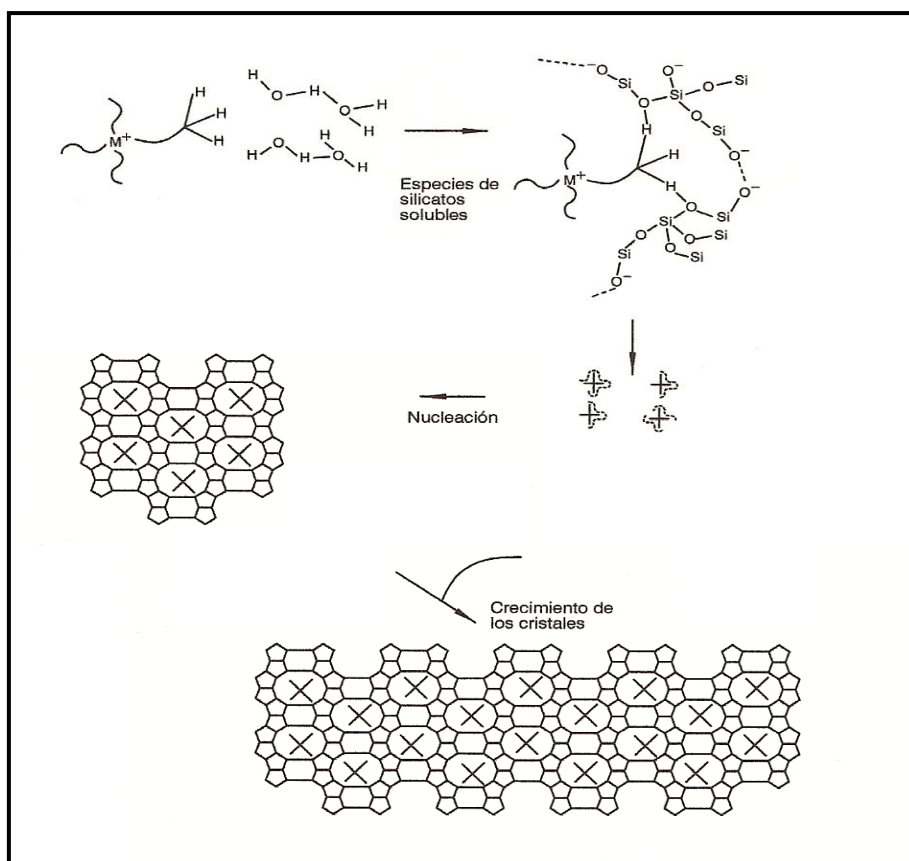


del horno, clinker, se muele conjuntamente con un pequeño porcentaje de yeso, sulfato cálcico dihidratado, para controlar las reacciones iniciales de hidratación y prevenir el fraguado relámpago. La adición de este componente supone un aporte al material de entre un 2 y un 3,5% de  $\text{SO}_3$ .

Teniendo en cuenta todas estos antecedentes se justifica la elección del sulfato sódico como elemento a investigar en calidad de posible promotor de las reacciones de activación alcalina, ya que su presencia puede establecer unas condiciones similares a las que pueden darse en estos nuevos cementos con bajos contenidos de cemento Pórtland y elevados contenidos de ceniza volante ( $> 70\%$ ) [7,8].

No obstante para poder entender mejor los resultados de esta investigación es importante empezar por recordar la definición de los conceptos “*direccionador*” y “*promotor*” muy utilizados en el campo de las zeolitas: El **direccionador** es una molécula (o catión) que se añade a la mezcla reaccionante y que tiene la capacidad de organizar en torno a si mismo a las especies de los diferentes óxidos inorgánicos, lo que permite la formación de las unidades estructurales secundarias (SBU) que forman la estructura zeolítica [9]. Por otro lado, el **promotor** es un oxianión (generalmente pertenecientes a los grupos VA, VIA ó VIIA) que actúa como catalizador de las reacciones aumentando la velocidad del proceso de nucleación y de cristalización.

Los cationes direccionadores forman una envoltura ordenada de moléculas de agua a su alrededor [10]. Algunas de las moléculas de agua se intercambian por especies de aluminosilicato presentes en disolución, quedando retenidas en torno al catión un tiempo suficiente como para formar los enlaces alumino-siloxi, dando como resultado la nucleación o crecimiento de la zeolita. En la Figura V.1.1. se presenta el mecanismo propuesto por Burkett [11] para el funcionamiento de los direccionadores.

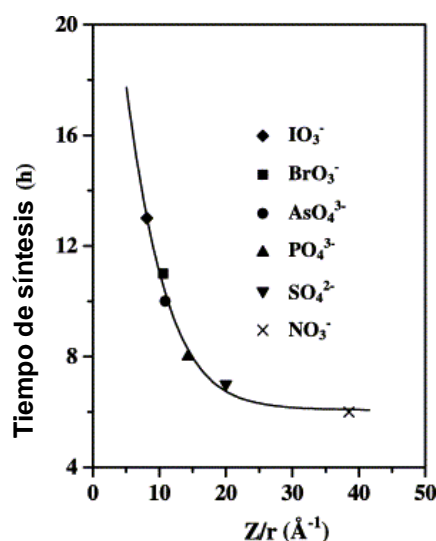


**Figura V.1.1.** Mecanismo propuesto por Burkett et al. [11] para los direccionadores.

En lo que respecta a los promotores, Laha et al. [12] estudiaron su efecto en la síntesis de geles. Estos autores observaron que los nitratos, sulfatos y fosfatos eran los más efectivos en la disminución del tiempo de cristalización. Sus trabajos de investigación a partir de los datos obtenidos de los espectros de NMR del  $^{29}Si$  en estado líquido han permitido hacer un seguimiento pormenorizado sobre las unidades solubles  $Q^0$ - $Q^4$  (especies mono-, di-, tri- o tetrasilicatos, respectivamente) en función del tiempo de cristalización durante el proceso de síntesis. En este proceso se ha observado que la relación entre las especies  $Q^4$  de silicato y el total de las especies ( $Q^0$ - $Q^4$ ), primero se incrementa ligeramente y luego disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción, lo que claramente sugiere que las especies  $Q^4$  son principalmente las responsables de la condensación para formar los sólidos cristalinos. Cuando se incorpora  $NaH_2PO_4$  como promotor, éste acelera significativamente la formación de especies solubles  $Q^4$  y su rápida condensación en unidades silicato cristalinas, que no son detectadas por NMR en estado líquido bajo condiciones estáticas, es decir se produce un aumento en la

velocidad de nucleación y en la de cristalización de los geles de aluminosilicato y de silicato.

Estos autores también observaron la existencia de una relación directa entre el tiempo de síntesis de geles y la relación carga/radio ( $Z/r$ ) del catión central del correspondiente anión del promotor, dicha relación ya había sido previamente observada en el caso de las zeolitas [2]: el incremento en la relación  $Z/r$  del catión central del promotor es proporcional al descenso en el tiempo de síntesis requerido para obtener un gel con un alto nivel de ordenamiento estructural. Aunque esta disminución del tiempo de cristalización sólo se produce hasta que se alcanza un cierto valor (ver Figura V.1.2.).



**Figura V.1.2.** Correlación entre el tiempo de síntesis y la relación carga/radio ( $Z/r$ ,  $\text{\AA}^{-1}$ ) del catión central del promotor en la síntesis de geles [12].

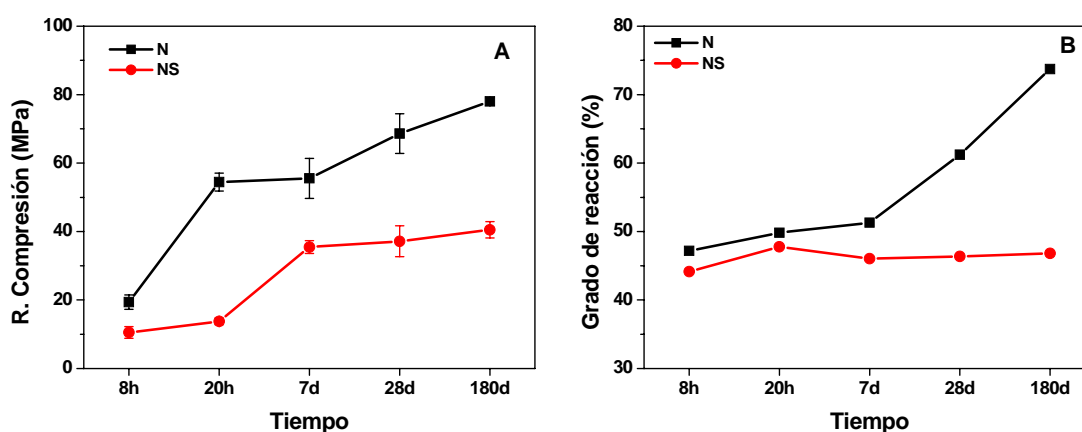
Por lo tanto, si nuestros sistemas están constituidos por unidades  $Q^4$ , la adición de una pequeña cantidad de estos oxianiones podría favorecer la condensación de estas especies y consecuentemente reducir el tiempo de síntesis de los productos de reacción. Si además se emplea el sulfato sódico como promotor de la cristalización (oxianión capaz de reducir el tiempo de síntesis de una forma más efectiva que otros oxianiones) se podría cumplir el objetivo planteado en este capítulo: determinar la modificación que sufre la velocidad de los procesos de nucleación y de cristalización de los productos de reacción procedentes de la activación alcalina de cenizas volantes cuando se incorporan sulfatos al sistema reaccionante.

La elaboración de las nuevas pastas se realizó como en las ocasiones anteriores mezclando la ceniza volante con las distintas disoluciones activadoras en proporción “líquido/sólido” = 0,4 y posterior curado de las pastas en una estufa a 85°C durante diferentes periodos de tiempo (8 horas, 7 días, 28 días y 180 días). La diferencia es que ahora a la mezcla se le adiciona una pequeña cantidad (2,5% en peso) de sulfato sódico (S). Dicho producto se mezcló, en todos los casos, previamente con la disolución activadora que posteriormente se adicionaba a la ceniza volante.

El estudio del efecto del sulfato sódico se hizo en función de la disolución activadora empleada. Los parámetros evaluados fueron de nuevo las resistencias mecánicas y el grado de reacción, también se realizó una caracterización del material por FTIR, XRD y NMR en diferentes periodos de tiempo. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

### V.1.1. RESISTENCIAS MECÁNICAS Y GRADO DE REACCIÓN

En la Figura V.1.1.1.A. se presentan los valores de resistencia a compresión y en la Figura V.1.1.1.B. la evolución del grado de reacción del sistema N en función del tiempo de curado térmico, tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico (sistema NS).



**Figura V.1.1.1.** Evolución en el tiempo de las resistencias mecánicas (A) y del grado de reacción (B) del sistema N en ausencia (N) y en presencia de sulfato sódico (NS).

Las resistencias mecánicas desarrolladas por la matriz que contiene sulfato sódico aumentan con el tiempo de reacción. Sin embargo, este sistema presenta un menor desarrollo mecánico que el sistema que no contiene sulfatos.

Para poder evaluar las causas por las que los sulfatos inducen en el material un menor desarrollo de las resistencias mecánicas se comenzó por llevar a cabo un estudio de la evolución en el tiempo del grado de reacción del sistema también en ausencia y presencia de sulfato sódico.

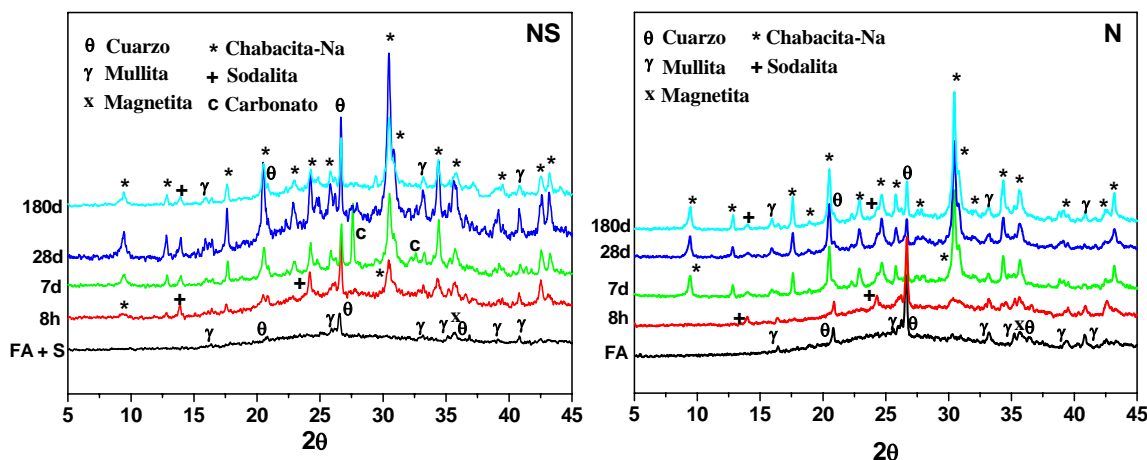
La Figura V.1.1.1.B. pone en evidencia que el comportamiento de ambos sistemas es muy diferente en lo que se refiere a la evolución del grado de reacción: mientras que en ausencia de sulfatos (sistema **N**), este parámetro se incrementa notablemente en el tiempo, en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sistema **NS**) el grado de reacción aumenta claramente durante las primeras horas (20 horas) para después permanecer prácticamente invariable en el tiempo. Esto se puede interpretar como que efectivamente los sulfatos afectan considerablemente a la cinética de reacción, lo cual justificaría, al menos en parte, el comportamiento mecánico resistente observado. A partir de los 7 días, las resistencias mecánicas en el sistema con sulfatos permanecen prácticamente constantes, ya que el grado de reacción a partir de esta edad tampoco aumenta.

Para tratar de averiguar las causas de esta conducta se realizó un análisis mineralógico de las fases formadas y un análisis nanoestructural del sistema en presencia de sulfatos.

### V.1.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO DE LAS FASES DEL SISTEMA N

En la Figura V.1.2.1. se presentan los difractogramas de Rayos X de la ceniza volante activada con la disolución **N** en presencia y ausencia de sulfato sódico. El principal producto de reacción en ambos sistemas es el gel de aluminosilicato sódico (gel **N-A-S-H**) (ver halo detectado entre 25-40°). Sin embargo, en ambos sistemas también se detectan las fases minoritarias cristalinas observadas en el material inicial

(cuarzo, mullita, magnetita) junto a un conjunto de especies de naturaleza zeolítica: Hidroxisodalita y Chabacita-Na.



**Figura V.1.2.1.** Difractogramas de la ceniza activada con la disolución N en presencia de sulfatos (NS) y en ausencia de sulfatos (N, sistema de referencia).

En principio ni el sulfato sódico ni ningún otro compuesto cristalino formado por él se detectan en los difractogramas de la Figura V.1.2.1.. Sin embargo, en el sistema que incluye los sulfatos si que se observa la presencia de pequeñas cantidades de carbonato sódico ( $\text{CaCO}_3$ , JCPDS 24-0030).

Nuevamente el método Rietveld se empleó para realizar el análisis cuantitativo de fases (QPA) en las mezclas de ceniza volante activada alcalinamente en presencia del sulfato sódico. Los resultados QPA, incluyendo el contenido del componente amorfo/vítreo se presentan en la Tabla V.1.2.1.. La fracción no cristalina del material se corresponde con la suma de la componente vítrea de la ceniza sin reaccionar más la del gel amorfo de aluminosilicato sódico, gel N-A-S-H (principal producto de reacción).

Las estructuras cristalinas utilizadas para realizar el refinamiento de Rietveld en las matrices elaboradas con la adición de sulfato sódico fueron las mismas que se emplearon en los sistemas preparados en ausencia de dicho compuesto.

A modo de ejemplo en la Figura V.1.2.2.(a) y V.1.2.2.(b) se muestran respectivamente los resultados del análisis de Rietveld de la mezcla de ceniza activada con la disolución N en presencia de sulfatos (sistema NS) después de 8 horas y de 180 días de curado.

## V. ACTIVACIÓN ALCALINA EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE LA CRISTALIZACIÓN

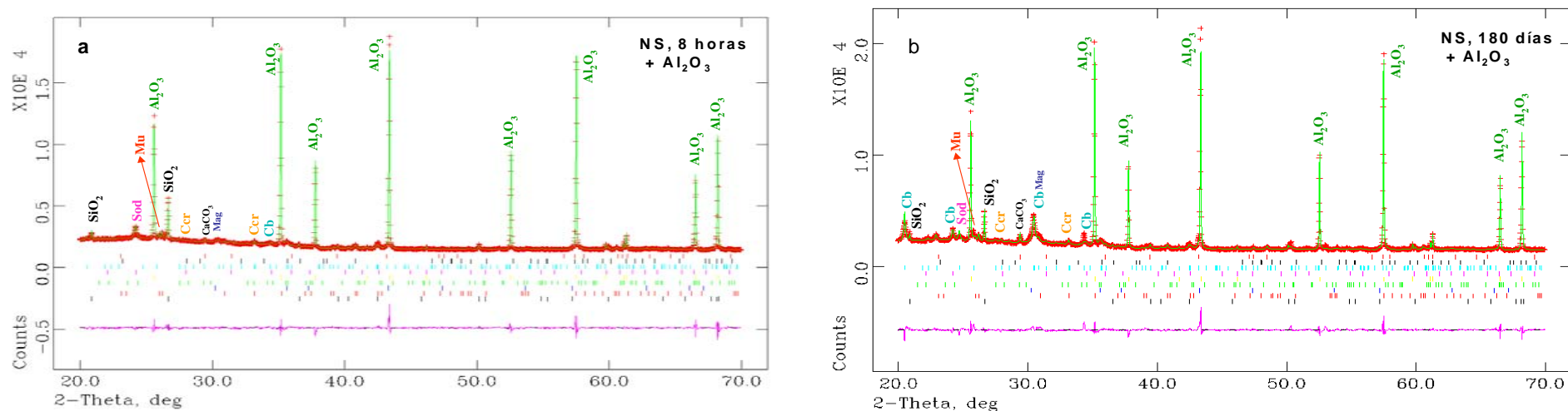
**Tabla V.1.2.1.** Aplicación del método Rietveld. Cuantificación de las fases de la ceniza de Compostilla activada en ausencia (sistema N) y presencia de sulfatos (sistema NS). Datos expresados en % en peso.

Muestra (identificación)	Fases no cristalinas*	<i>Gel<sup>b</sup></i>	Mullita	Cuarzo	Magnetita	Calcita	Zeolitas		
							Chabacita-Na	Cancrinita	Sodalita
<b>Ceniza volante</b>	83,4 <sup>a</sup>		7,0	8,2	1,4				
<b>N8h</b>	86,8	42.28	3,8	3,9	0,6		2,1	0,8	2,0
<b>N7d</b>	71,4	26.50	1,6	1,5	0,7		22,2	1,3	1,3
<b>N28d</b>	68,5	33.12	1,5	1,2	0,7		25,7	1,3	1,1
<b>N180d</b>	57,1	37.22	3,2	2,6	0,6		34,2	1,4	0,9
<b>NS8h</b>	87,0	38.12	3,4	2,7	0,7	0,2	1,8	1,1	3,1
<b>NS7d</b>	69,4	24.64	3,6	2,1	0,8	2,7	16,7	1,7	3,0
<b>NS28d</b>	70,4	23.56	4,1	1,4	0,7	0,5	18,4	1,4	3,0
<b>NS180d</b>	70,5	24.60	3,9	1,8	0,8	0,9	18,2	1,3	2,7

(\*) Fases no cristalinas = fase vítrea original de la ceniza + gel amorfo de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H).

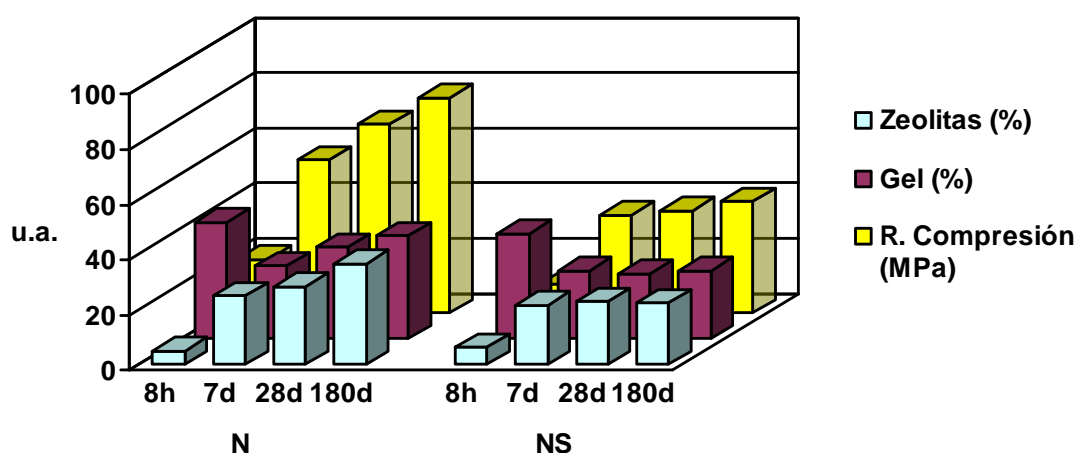
(a) Fase vítrea de la ceniza original

(b) Porcentaje de gel N-A-S-H determinado al aplicar las ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2.



**Figura V.1.2.2.** Rango seleccionado de los puntos obtenidos por Rietveld para una ceniza activada con la disolución N en presencia de sulfatos (sistema NS) a) a las 8 horas y b) a los 180 días. **Mu:** Mullita; **Mag:** Magnetita; **Sod:** Hidroxisodalita; **Cb:** Chabacita -Na; **Ccr:** Cancrinita. La presencia de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los difractogramas se debe a que este material se utiliza como referencia para realizar el análisis cuantitativo (apartado IV.2.1.)

En la Figura V.1.2.3. se representa la evolución en el tiempo del porcentaje de zeolitas cristalizadas, del porcentaje de gel N-A-S-H formado y de las resistencias mecánicas desarrolladas por el sistema **N** en presencia y ausencia de sulfatos. De estos resultados lo primero que llama la atención es la evidencia de que la presencia de sulfatos hace que la cantidad de zeolitas que cristalizan durante las primeras horas de reacción sea ligeramente superior (6,0% a las 8 horas) cuando se compara con el caso en el que no hay sulfatos en el sistema (4,9% a las 8 horas). Otro hecho importante a destacar es que a partir de los 7 días la cantidad de zeolitas formadas en el sistema **NS** no aumenta, sino que permanece constante en valores aproximados a  $22,0 \pm 1,0\%$ .



**Figura V.1.2.3.** Evolución en el tiempo del porcentaje de zeolitas cristalizadas, de gel N-A-S-H y de las resistencias mecánicas en el sistema **N** en ausencia y presencia de sulfatos. (\*) u.a. = unidades arbitrarias

Aplicando las Ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2. (ver Capítulo IV), se pueden determinar los porcentajes de fase vítrea aún presente en el material, así como la cantidad de gel N-A-S-H formado en cada uno de los sistemas de trabajo. La cantidad de gel N-A-S-H siempre disminuye en favor de la formación de zeolitas, por este motivo según avanza la reacción al aumentar el tiempo de curado el porcentaje de gel formado parece disminuir. Teniendo en cuenta que en el sistema **NS** a partir de la edad de 7 días la cantidad de zeolitas permanece constante, el porcentaje de gel de dicho sistema tampoco sufre variaciones (Figura V.1.2.3.), obteniendo un valor  $\approx 24 \pm 0,6\%$ .

En esta misma figura también se puede observar que en el sistema **NS** las resistencias mecánicas aumentan con el tiempo a las primeras horas de reacción. Un

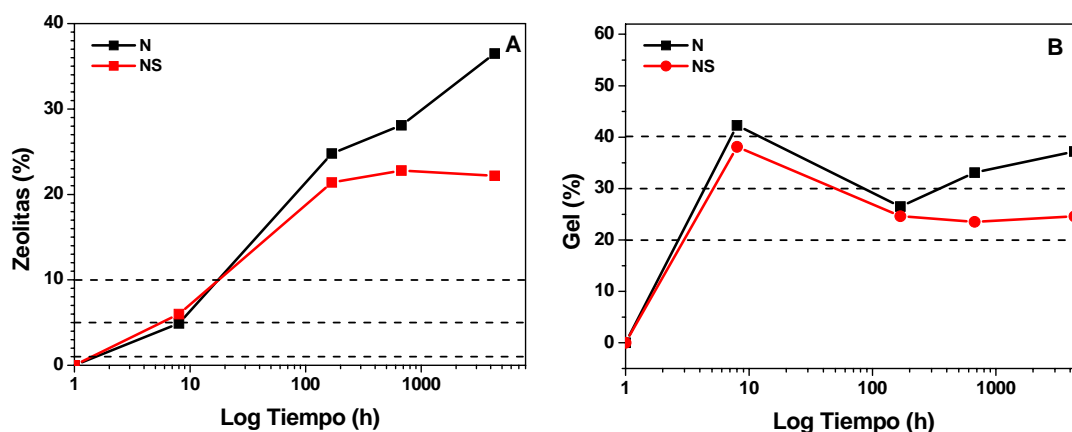


mayor porcentaje de gel implica unas mayores resistencias mecánicas. En el sistema que no contiene sulfatos se forma más gel y por lo tanto presenta unas resistencias mecánicas superiores. Sin embargo, en el sistema **NS** a partir de los 7 días la cantidad de gel N-A-S-H es prácticamente constante y por lo tanto, en principio, las resistencias mecánicas desarrolladas por el sistema quizás no deberían evolucionar, pero esto no sucede así, las resistencias mecánicas se incrementan ligeramente con el tiempo de curado. Este comportamiento se cree que se debe a que el material de forma progresiva se va enriqueciendo en silicio, formándose un gel N-A-S-H altamente polimerizado (como se verá más adelante) que confiere al sistema unas resistencias mecánicas superiores [13].

Centrando la atención en el objetivo planteado en este capítulo donde lo que se pretende es investigar si los sulfatos tienen la capacidad de inducir una reducción en el tiempo de síntesis de los productos de reacción, se entenderá fácilmente lo práctico que resulta introducir los siguientes conceptos para la posterior interpretación de los resultados: Se define  $T_g$  como el tiempo que transcurre desde el comienzo de la disolución de las especies químicas en el medio reactivo hasta el inicio de la gelación; y  $T_z$  como el tiempo que transcurre desde el comienzo de la disolución de las especies químicas en el medio reactivo hasta el inicio de la cristalización de las primeras zeolitas. No obstante y dado que la determinación de estos tiempos no es sencilla, en el presente trabajo de investigación se han definido unos tiempos arbitrarios que se corresponden con la detección de una cantidad mínima de zeolitas o de gel N-A-S-H. Así, se define  $T_z^n$  ( $n = 1, 5$  ó  $10$ ) como el tiempo necesario para que se forme un 1%, 5% ó 10% de zeolitas y  $T_g^m$  ( $m = 20, 30$  ó  $40$ ) como el tiempo necesario para que se forme un 20%, 30% ó 40% de gel.

Para obtener estos valores se representa en forma semilogarítmica la evolución del porcentaje de zeolitas en el tiempo tanto en ausencia como en presencia de sulfatos. Esta misma representación se hace para el porcentaje de gel (ver Figura V.1.2.4.A. y B., respectivamente). De estas gráficas se podrá extraer por extrapolación los tiempos necesarios para obtener unos determinados porcentajes de zeolitas (1%, 5% y 10%) y unos determinados porcentajes de gel (20%, 30% y 40%). Con estos valores se puede explicar la influencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la velocidad de los procesos de nucleación y de

cristalización de los productos de reacción. En la Tabla V.1.2.2. se presentan los tiempos donde se alcanzan estos valores de porcentajes de zeolitas y de gel para el sistema N tanto en ausencia como en presencia de sulfatos (NS).



**Figura V.1.2.4.** A. Evolución del porcentaje de zeolitas en el tiempo; B. evolución del porcentaje de gel en el tiempo para el sistema N tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico (NS).

**Tabla V.1.2.2.** Valores de tiempos expresados en horas a los cuales se alcanza unos determinados porcentajes de zeolitas y de gel tanto en ausencia y en presencia de sulfato sódico.

Zeolitas (%)	$T_z^1$	$T_z^5$	$T_z^{10}$	Zeolitas (%)	$T_z^1$	$T_z^5$	$T_z^{10}$
N	1,6h	7,9h	17,3h	NS	1,4h	5,5h	17,7h

Gel (%)	$T_g^{20}$	$T_g^{30}$	$T_g^{40}$	Gel (%)	$T_g^{20}$	$T_g^{30}$	$T_g^{40}$
N	2,6h	4,3h	7,0h	NS	2,9h	5,1h	---

De los resultados de esta tabla se deduce que la presencia de sulfato sódico en el sistema N acorta sensiblemente el tiempo de cristalización de zeolitas; o dicho de otra forma, para que el sistema produzca un 5% de zeolitas el tiempo que se requiere en presencia de sulfatos es un 30% menor que en ausencia del citado oxianión.

Esta disminución del tiempo de zeolitización se debe probablemente a que la presencia de oxianiones del tipo del  $\text{SO}_4^{2-}$  provoca la deshidratación de los aniones silicato y del catión sodio [14] (ya que este oxianión es un electrolito fuerte que posee una gran energía de hidratación (-258,1 Kcal/mol) [15] y tiende a autohidratarse, captando agua de las esferas de coordinación de los aniones silicato y de los cationes).

La captación de agua por parte de los sulfatos permite una mayor proximidad de los aniones silicato y los cationes, produciéndose su interacción y favoreciendo la precipitación de zeolitas durante las primeras horas de reacción [14].

De los datos presentados en la Tabla V.1.2.2. también se deduce que el sulfato sódico ejerce un efecto de promotor de la cristalización durante un periodo limitado de tiempo, ya que sólo se notan sus efectos en las primeras horas de reacción.

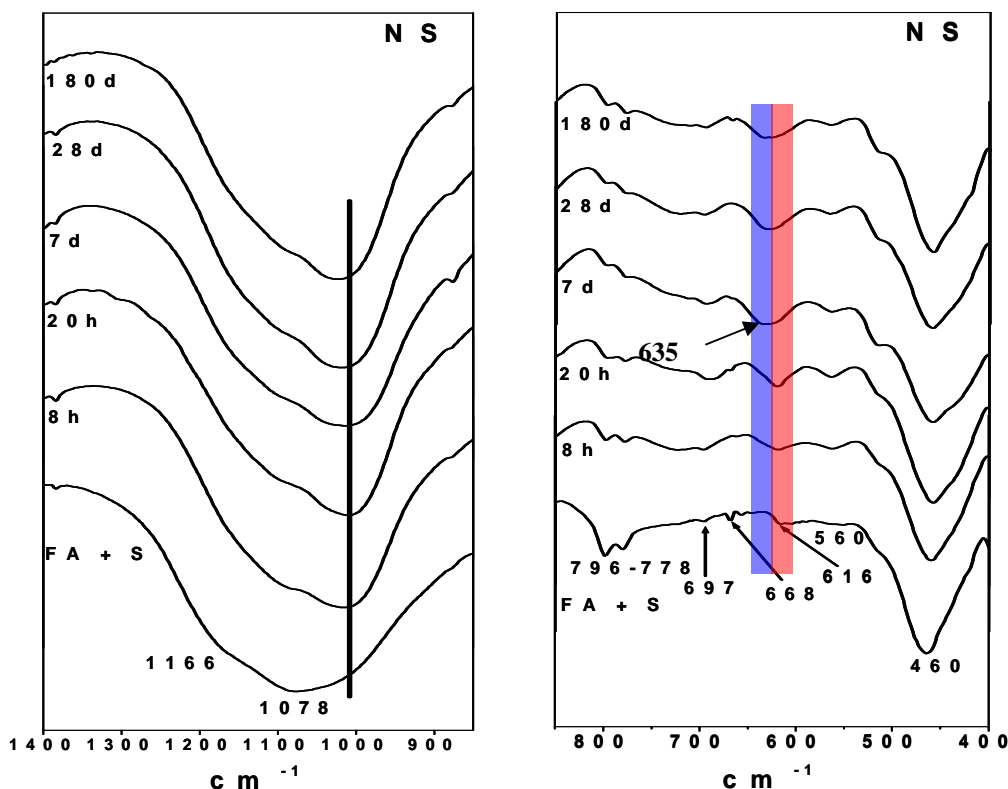
De estos datos también se desprende que la presencia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a tiempos superiores ( $> 20$  horas) parece tener un efecto adverso sobre el progreso de la reacción de activación de la ceniza volantes cuando el activador es una disolución  $\text{NaOH}$  (sistema N). La precipitación de gel N-A-S-H no se ve favorecida ni acelerada. Para alcanzar la formación de cantidades como el 20% o el 30% de gel se precisa de tiempos,  $T_g^m$ , superiores a los del sistema de referencia (ver Tabla V.1.2.2.), llegando incluso a ralentizarse esta precipitación de forma muy significativa. En el sistema NS no se alcanza nunca un porcentaje de gel del 40%, lo que justifica el menor desarrollo resistente de este material en presencia de sulfatos. Esta posible interferencia del sulfato en el desarrollo de la reacción se puede deber a que la retirada de agua del medio por parte del sulfato hace que no se favorezca la precipitación de un mayor porcentaje de gel y de zeolitas ya que requieren agua para la formación de estos productos. También cabe la posibilidad que la hidratación del sulfato conduzca a la formación del ácido sulfúrico, lo que implica que el pH del medio disminuya y las condiciones de reacción no sean las más adecuadas, no favoreciéndose la formación del gel y de las zeolitas.

### V.1.3. ANÁLISIS NANOESTRUCTURAL

#### V.1.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura V.1.3.1.1. se presentan los resultados obtenidos al caracterizar por espectroscopia IR la ceniza original y los productos de reacción tras la activación alcalina de la ceniza con la disolución activadora N, en presencia del sulfato sódico, sistema NS, (los espectros de FTIR de este mismo material pero sin adición de sulfatos se pueden ver en la Figura IV.3.1.1. del capítulo anterior).

Al comparar entre sí los espectros de la Figura V.1.3.1.1. y de la Figura IV.3.1.1., se observa que se obtienen espectros muy similares. Inicialmente podría interpretarse que la presencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no afecta a la naturaleza de los productos de reacción que se forman en el proceso de activación alcalina de las cenizas volantes: gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) y especies zeolíticas.



**Figura V.1.3.1.1.** Espectros FTIR de la ceniza original y del sistema NS a diferentes periodos de tiempo: 8 horas, 20 horas, 7 días, 28 días y 180 días.

No obstante para poder determinar con precisión el efecto de los sulfatos en este proceso reactivo, se consideró conveniente estudiar inicialmente el espectro de la ceniza original en presencia de sulfato sódico (espectro FA + S). La presencia de sulfato genera una pequeña banda aguda en  $616\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con la vibración de deformación de los enlaces S-O (apartado III.1.3.1.2.). Sin embargo, la banda de  $1138\text{ cm}^{-1}$  asociada a la banda de tensión asimétrica de los enlaces S-O no se detecta porque solapa con la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O de la ceniza.

Si ahora se observan los espectros de las pastas activadas, esta señal de  $616\text{ cm}^{-1}$  también se detecta a las edades de 8 y 20 horas. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de curado térmico dicha banda deja de detectarse, para pasar a observarse una

banda más ancha hacia  $635\text{ cm}^{-1}$ , posición a la que aparece una de las bandas de vibración de la Chabacita-Na (zeolita detectada por XRD, Figura V.1.2.1.). De ello se deduce que a partir de los 7 días la ausencia de la banda de  $616\text{ cm}^{-1}$  puede que no sea tal sino que solape con la banda más intensa de vibración de la Chabacita-Na.

También cabría la posibilidad de pensar que se formen nuevos compuestos que incorporen sulfato, pero las bandas de vibración de estos compuestos no se observan en ningún espectro de IR, lo que pone de manifiesto, bien que no se forma ningún compuesto nuevo de sulfato o bien que las bandas de vibración de los posibles nuevos compuestos coinciden con las de alguno de los demás productos de reacción.

Con el objeto de establecer una hipótesis sólida en torno a la situación de los sulfatos en los sistemas de trabajo, se hacen las siguientes consideraciones: si el azufre se uniera al silicio para formar oligómeros  $(\text{SiOS})_n$  ( $n = 1-6$ ) en el correspondiente espectro de IR deberían aparecer una serie de bandas nuevas. Así, si el hipotético oligómero se tratase de un monómero lineal entonces se observaría un pico muy agudo a  $1290\text{ cm}^{-1}$  y otro pequeño a  $632\text{ cm}^{-1}$  [16]. Si fuese un dímero, el espectro tendría un pico agudo a  $927\text{ cm}^{-1}$  y uno más pequeño a  $868\text{ cm}^{-1}$  [17]; estos modos de vibración estarían en el plano de los enlaces Si-O. Para trímeros y tetrameros se observarían dos modos muy fuertes a  $893$  y  $879\text{ cm}^{-1}$ , los cuales han sido identificados como bandas de tensión de los enlaces Si-O en dos anillos Si-O-Si-S. Los modos prominentes para el pentámero y el hexámero se situarían en  $900\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión de los enlaces Si-O en dos anillos de 4 unidades. Además habría un pico fuerte a  $1075\text{ cm}^{-1}$  para el pentámero y a  $1078\text{ cm}^{-1}$  para el hexámero, correspondiente a la tensión de los enlaces Si-O en el anillo de 6 unidades [16]. En los casos del monómero y del dímero las bandas de vibración no se detectan, sin embargo en el caso de la posible formación de estructuras más complejas (trímeros, tetrameros, ...) las bandas de vibración solapan con la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O, por lo tanto la información disponible hasta este momento no es suficiente para aceptar o rechazar las uniones entre silicio y azufre en los oligómeros más complejos.

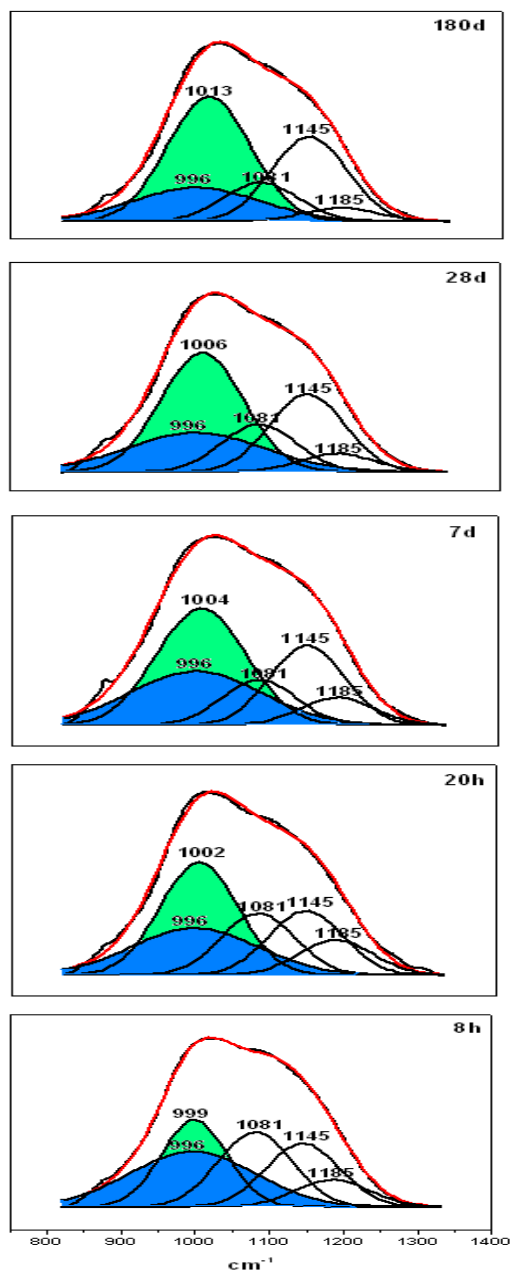
Otra posibilidad sería la formación de un aluminosilicosulfato. En este caso deberían observarse en el espectro de IR varias bandas de vibración características de compuestos constituidos por sulfatos. Las frecuencias de vibración de estos compuestos

aparecen aproximadamente a  $980\text{ cm}^{-1}$ , banda asignada a la tensión simétrica,  $\nu_1$ ; en torno a  $450\text{ cm}^{-1}$ , banda correspondiente a la deformación,  $\nu_2$ ; una serie de bandas a  $1050\text{-}1060$ ,  $1105$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la tensión asimétrica,  $\nu_3$  y otra serie de bandas a  $571$ ,  $610$  y  $641\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la deformación  $\nu_4$  [18-20]. La posición y el número de bandas, puede variar ya que depende de la simetría del compuesto de sulfato. Teniendo en cuenta la posición de estas bandas, es evidente que la mayoría de ellas solaparían con la posición de las bandas de vibración de los productos de reacción de la ceniza activada. Por lo tanto no se puede con los datos disponibles, concluir la existencia o no de los aluminosilicosulfatos. No obstante, la serie de bandas asociadas a la deformación  $\nu_4$  si que debería observarse en los espectros de la Figura V.1.3.1.1., pero en esta zona no se detectan nuevas señales. Todo parece indicar que en los materiales estudiados no se forman aluminosilicosulfatos.

Hasta ahora los datos obtenidos por FTIR parecen indicar que el sulfato no da lugar a nuevos compuestos. En cualquier caso, para profundizar en el efecto que el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ejerce sobre la cantidad y/o la composición del gel prezeolítico y de las especies zeolíticas formadas en estos materiales se realizó un estudio muy exhaustivo de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O y de las bandas que aparecen en la región de  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , tal y como se muestra a continuación.

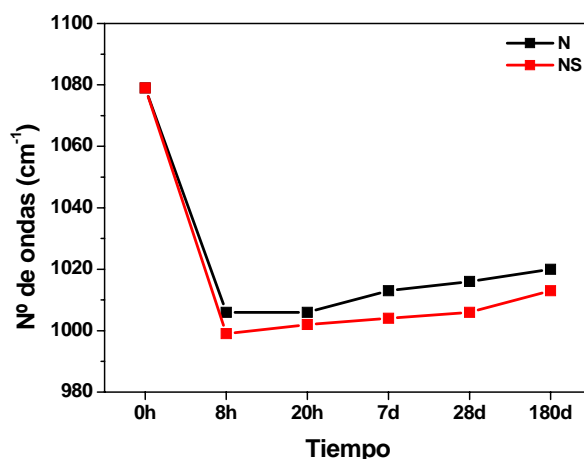
***Banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O.*** La asignación y la cuantificación de las fases que contribuyen a conformar esta banda se llevó a cabo a través de una deconvolución espectral, utilizando el mismo programa informático que previamente se había utilizado en el estudio de los espectros IR de la ceniza activada en ausencia de sulfatos. El coeficiente de regresión ( $r^2$ ) osciló entre 0,99885 y 0,99737. En la Figura V.1.3.1.2. se presentan los resultados obtenidos. Las señales que aparecen a  $996\text{ cm}^{-1}$ , a  $1081\text{ cm}^{-1}$  y a  $1185\text{ cm}^{-1}$  se asocian una vez más y respectivamente a la fase vítrea de la ceniza volante que no ha reaccionado, al cuarzo y a la mullita, mientras que la nueva componente que aparece hacia  $1020\text{-}999\text{ cm}^{-1}$  (posición que varía en función del tiempo de curado térmico) se asigna al gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) formado como consecuencia del proceso de activación. Finalmente con respecto a la componente de  $1145\text{ cm}^{-1}$ , se considera que tanto el cuarzo como la mullita contribuyen a su presencia.

Si se compara la posición de la banda asociada a la tensión asimétrica de los enlaces T-O del gel tanto en ausencia como en presencia del sulfato sódico (ver Figura V.1.3.1.3.), se observa que en ambos casos, dicha banda primero se desplaza hacia frecuencias más bajas (formación de un gel primario (Gel 1) rico en aluminio) para luego situarse en frecuencias más altas (evolución hacia la formación de un gel más rico en silicio (Gel 2), principal responsable del desarrollo mecánico resistente del material) [13].



**Figura V.1.3.1.2.** Espectros resultantes de la deconvolución de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O correspondientes a la ceniza activada con la disolución N en presencia de sulfato sódico para los diferentes tiempos de reacción.

No obstante, en la pasta que contiene el sulfato y que está activada alcalinamente se puede observar que el máximo de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O del gel N-A-S-H aparece a frecuencias ligeramente inferiores al de la pasta activada sin promotor (ver Figura V.1.3.1.3.). Esto se puede deber a que la presencia del sulfato induce la formación de un material más rico en aluminio desde los primeros instantes de reacción.



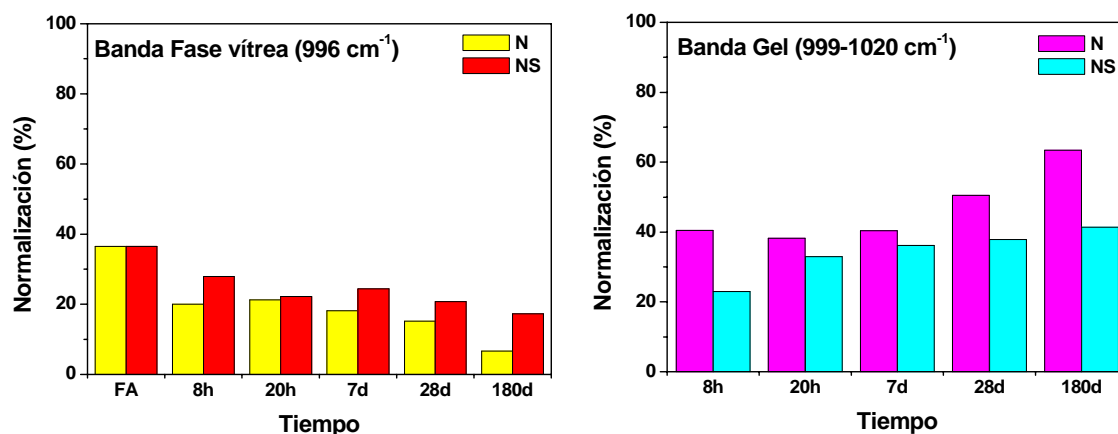
**Figura V.1.3.1.3.** Desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O del gel en función del tiempo de curado térmico tanto para la ceniza activada con promotor (sulfato sódico) como para la ceniza activada en ausencia de sulfatos.

Seguidamente, se realizó un estudio comparativo de la evolución en el tiempo de las áreas de las distintas componentes que constituyen la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O de la ceniza activada, de manera que la atención se centró principalmente en el estudio de la fase vítrea presente en la ceniza original (banda 996  $\text{cm}^{-1}$ ) y en el del gel N-A-S-H (banda 999-1020  $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Figura V.1.3.1.4. se representa la evolución de las áreas de estas componentes en función del tiempo, en ausencia y presencia de sulfato sódico. En ambos sistemas se observa que con el incremento del tiempo de curado térmico, la cantidad de fase vítrea de la ceniza original disminuye mientras que la del gel de aluminosilicato sódico aumenta. La presencia del promotor sulfato hace que exista un mayor porcentaje de ceniza no reaccionada y que por consiguiente la cantidad de gel de



aluminosilicato sódico sea menor que en el sistema sin promotor. Estos datos coinciden con los obtenidos mediante XRD, donde se observó que el sulfato sódico incrementa el tiempo necesario para obtener una cantidad determinada de gel,  $T_g^m$ , y que dicho sistema presentaba un menor porcentaje de gel N-A-S-H que su correspondiente sin sulfatos.



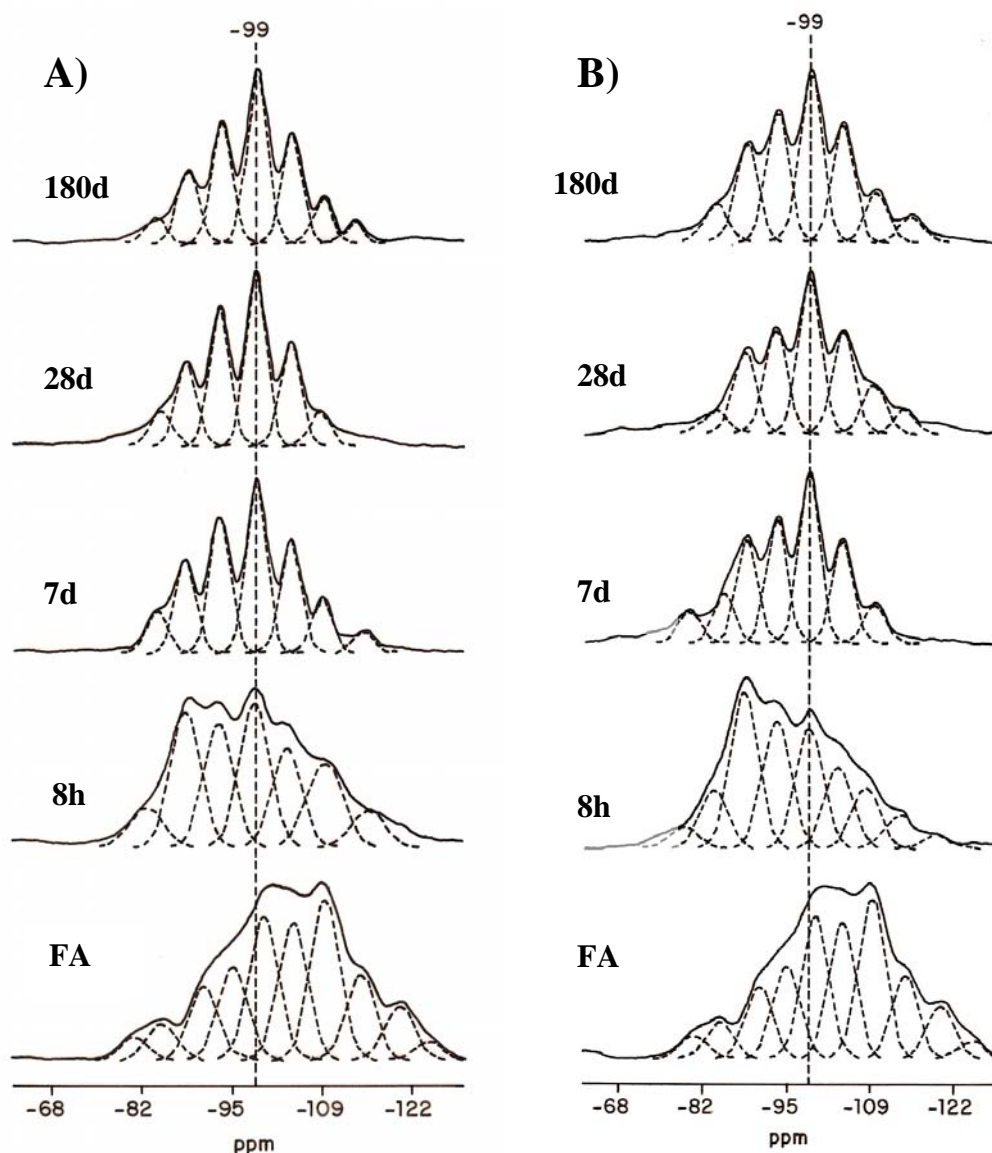
**Figura V.1.3.1.4.** Evolución con el tiempo de las distintas fases que constituyen la ceniza volante activada en ausencia y presencia de sulfato sódico.

Por otra parte del estudio de los espectros IR en la *zona entre 800-500 cm⁻¹* (las bandas de los espectros IR situadas en esta zona se corresponden a las vibraciones externas del anillo [21]) se deduce que la adición de sulfato sódico al sistema parece no afectar a la naturaleza de las zeolitas que se forman. En los espectros IR (ver Figura V.1.3.1.1.) se detectan una serie de bandas a 725, 637 y 515 cm⁻¹, idénticas a las previamente observadas en la matriz activada con hidróxido sódico (N). A la edad de 8 horas, las bandas de las zeolitas se observan con mayor nitidez que en la ceniza activada sin promotor. Estos datos confirman una vez mas los resultados obtenidos a través del método Rietveld que pusieron de manifiesto la cristalización de mayor cantidad de zeolitas durante las primeras horas de reacción (Tabla V.1.2.1.); es decir la incorporación de sulfato sódico al sistema influye claramente en el tiempo de cristalización del material  $T_z^n$ , haciendo que dicho tiempo disminuya.

### V.1.3.2. Resonancia magnética nuclear

En la Figura V.1.3.2.1. se muestra los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza activada con hidróxido sódico en presencia y ausencia de sulfatos. La asignación y

cuantificación de las señales en los espectros de los sistemas que contienen el promotor se llevó a cabo mediante una deconvolución Gaussiana usando el mismo programa informático que el empleado para la ceniza activada en ausencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura V.1.3.2.1.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS MAS NMR de la ceniza activada con la disolución N en ausencia (A) y presencia de sulfatos (B).

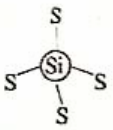
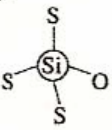
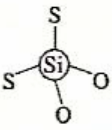
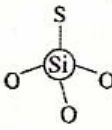
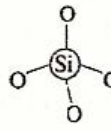
Se puede observar que a la edad de 8 horas el espectro de la pasta activada que contiene sulfatos presenta una serie de picos a  $-83$ ,  $-88$ ,  $-93$ ,  $-99$ ,  $-103$  y  $-108 \pm 1$  ppm, localizados en las mismas posiciones que se observaron en el caso de las pastas

activadas en ausencia de sulfatos y que se correspondían con las señales originadas por los átomos de silicio en ciertas zeolitas [22-26]. La señal de  $-83$  ppm, se asigna de nuevo a unidades  $Q^4(4Al)$  de estructura tipo Hidroxisodalita (Sodalita hidratada) con relación  $Si/Al \approx 1$  [24]. El área de dicha señal es mayor que la que se obtiene en el sistema sin  $Na_2SO_4$ , indicativo de que la cantidad de Hidroxisodalita que cristaliza es superior. Por otra parte, las señales que aparecen a  $-88$ ,  $-93$ ,  $-99$ ,  $-103$  y  $-108$  ppm, se asignan a silicios tetraédricos respectivamente rodeados por  $Al_4$ ,  $SiAl_3$ ,  $Si_2Al_2$ ,  $Si_3Al$  y  $Si_4$  [22,23,25,26]; dichas señales se corresponden con las de un gel precursor de zeolitas del tipo de la Chabacita-Na. Finalmente, las señales que aparecen a valores mayores de  $-108$  ppm, se asocian a unidades  $Q^4(0Al)$  y se pueden asignar a sílice polimórfica [24].

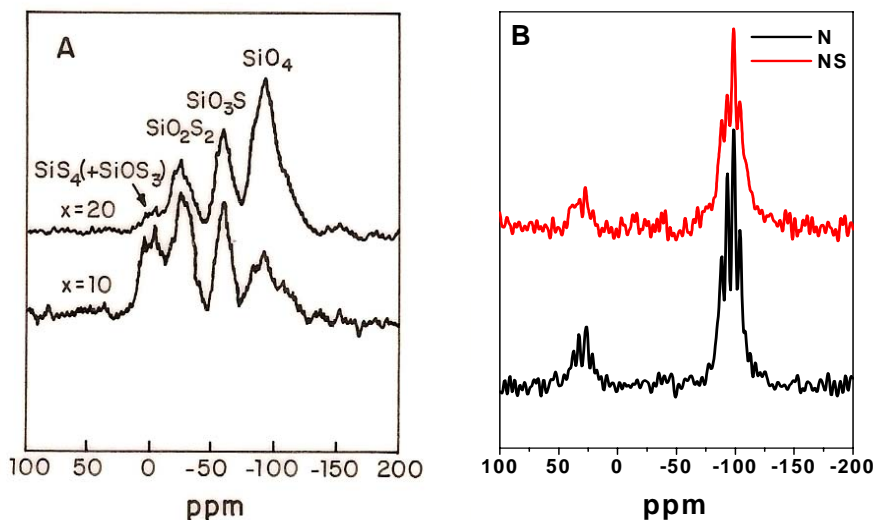
Si se considera la posibilidad de que el azufre incorporado a estos sistemas pudiera unirse de alguna manera al silicio que aporta la ceniza volante y que constituye el principal elemento formador de la estructura tridimensional que se desarrolla durante el proceso de activación alcalina, entonces deberían aparecer nuevas señales en los espectros de la Figura V.1.3.2.1.B.. Las unidades de  $^{29}Si$  de los compuestos de  $SiS_2$  se representan como  $Q^n$ , donde  $n$  indica el número de silicios tetraédricos unidos a otros silicios vía azufre (Si-S-Si); también se representan a dichas unidades como  $E(n)$  ( $n = 0, 1$  y  $2$ ), donde  $n$  es el número de aristas compartidas entre tetraedros de silicio [27].

En la Tabla V.1.3.2.1. se muestra las posiciones de las señales de los átomos de silicio coordinados con átomos de azufre y de oxígeno [28]. Así los espectros de compuestos  $SiS_2$  se caracterizan por tener un pico a  $5$  ppm, que se atribuye a átomos de silicio coordinados con 4 átomos de azufre ( $SiS_4$ ), los cuales están conectados a otros por un vértice o se encuentran como iones  $SiS_4^{4-}$  aislados: unidades  $E(0)$ . Otra señal aparece a  $-3$  ppm, debida a la combinación de dos señales de silicio tetraédrico; una señal debida a las unidades  $SiS_4$  (tetraedros conectadas por una arista y por un vértice): unidades  $E(1)$ ; y otra señal correspondiente a unidades tetraédricas  $SiOS_3$ , donde los átomos de silicio están coordinados con un átomo de oxígeno y tres de azufre. Los dos picos a  $-25$  y  $-55$  ppm se asocian a unidades  $SiO_2S_2$  y  $SiO_3S$  respectivamente. Todas estas señales presentan un desplazamiento químico en campos más bajos que los de las unidades  $SiO_4$  (señales que aparecen alrededor de los  $-100$  ppm) [29-31].

**Tabla V.1.3.2.1.** Asignación de los picos para las unidades estructurales de silicio en los tiosilicatos [28].

	Si-S(4)	Si-S(3)	Si-S(2)	Si-S(1)	Si-S(0)
Desplazamiento químico (ppm)	-3 a 5	-25 a -50		-80 a -100	
Unidades estructurales de silicio					

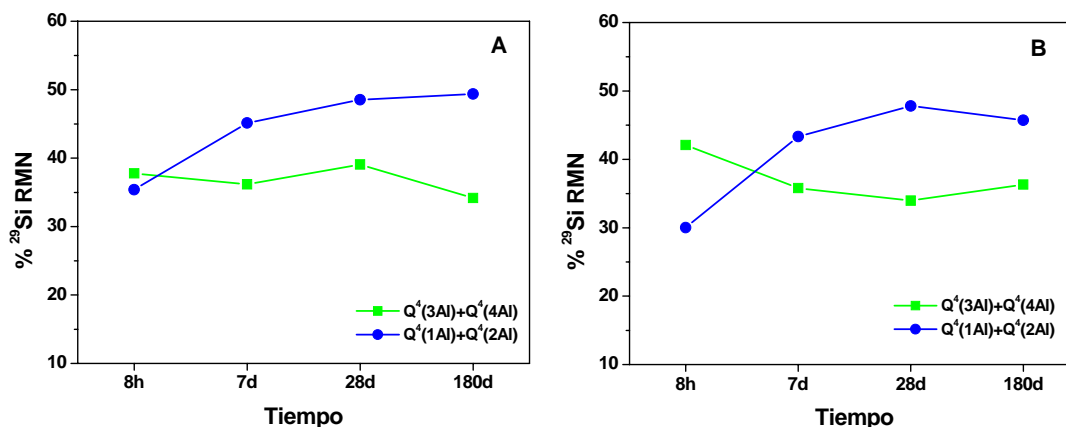
En la Figura V.1.3.2.2. se presenta el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de un tiosilicato y el espectro de los materiales objeto de estudio en la presente tesis doctoral (pasta activada a los 28 días) tanto en ausencia como en presencia de azufre. El espectro de las pastas activadas que contienen azufre no presenta ninguna señal en la zona de +5 a -55 ppm, lo que una vez más sugiere que no existen enlaces entre los átomos de azufre y de silicio. No obstante, si que se observa una banda ancha entre 15 y 50 ppm, asignada a las bandas de rotación.



**Figura V.1.3.2.2.** A) Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de un tiosilicato [29], donde (x) indica el porcentaje de moles de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y B) espectro de la pasta activada tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico a los 28 días.

Otra posibilidad es que el azufre modifique no sólo la cantidad del gel formado sino también su composición. Para estudiar esta posibilidad se ha representado la evolución en el tiempo de las señales correspondientes a las unidades ricas en aluminio

y la de las señales correspondientes a las unidades ricas en silicio obtenidas de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR del sistema activado con la disolución N en presencia de sulfato sódico, como se muestra en la Figura V.1.3.2.3.B.. La suma de unidades  $Q^4(1\text{Al})$  y  $Q^4(2\text{Al})$ , en ambos casos aumenta a lo largo del tiempo en detrimento de la suma de unidades  $Q^4(3\text{Al})$  y  $Q^4(4\text{Al})$ , lo que indica que independientemente de la presencia o no de sulfatos en el sistema reactivo, el principal producto de reacción con el paso del tiempo se va enriqueciendo en silicio.

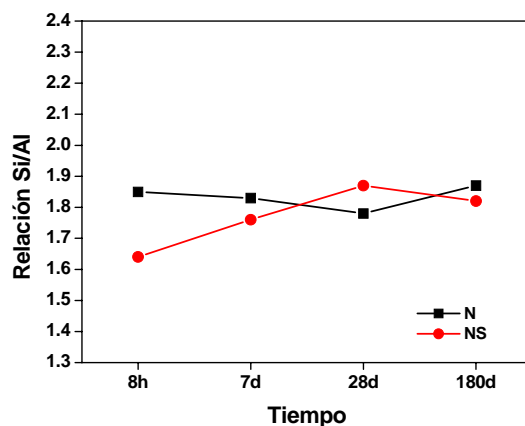


**Figura V.1.3.2.3.** Evolución de las intensidades de fases ricas en aluminio  $Q^4(3\text{Al})$  y  $Q^4(4\text{Al})$  y de las intensidades de fases ricas en silicio  $Q^4(1\text{Al})$  y  $Q^4(2\text{Al})$  obtenidas del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la disolución N en ausencia (A) y presencia (B) de sulfato sódico respectivamente.

El hecho más importante a destacar es que según avanza la reacción en el tiempo, un gel (producto intermedio de reacción) de escasa capacidad cementante y relativamente rico en aluminio (Gel 1) evoluciona a un gel rico en silicio termodinámicamente más estable. Sin embargo, para el caso del sistema que contiene sulfatos la intersección de las curvas que indican la evolución de la naturaleza del gel N-A-S-H se produce más tarde, pudiendo ello indicar que la adición del sulfato sódico al sistema hace que la cinética de reacción sea más lenta; es decir hace que se prolongue el tiempo de gelación.

Ello es coherente con el hecho de que el gel inicial formado en presencia de sulfatos tiene una menor relación Si/Al (se requiere un periodo de tiempo mayor para que se produzca la evolución hacia el gel rico en silicio), lo que a su vez confirma la información extraída a través de FTIR (banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O

del gel aparece a frecuencias más bajas). La relación Si/Al del gel formado se deduce a partir del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, mediante la ecuación de Engelhard [22], asumiendo la regla de Loewenstein. En la Figura V.1.3.2.4. se comparan los valores de la relación  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{NMR}}$  a diferentes edades para ambos sistemas de trabajo. Se observa que la relación Si/Al tiende a igualarse en el tiempo.



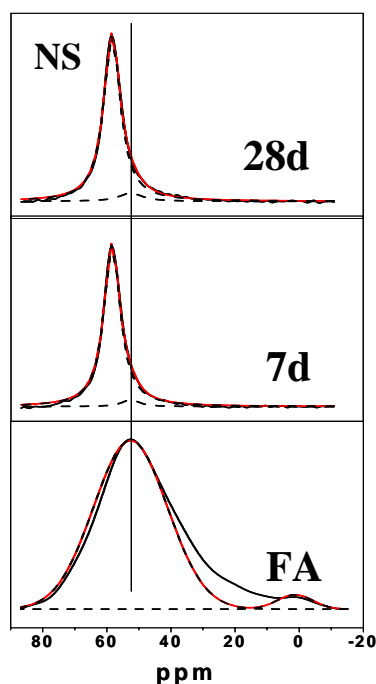
**Figura V.1.3.2.4.** Evolución en el tiempo de la relación Si/Al de la ceniza activada con la disolución N en ausencia y presencia del sulfato sódico.

Como se ha visto previamente la presencia de sulfatos hace que la reacción no progrese al mismo ritmo que lo hace cuando los sulfatos no están presentes; de hecho el grado de reacción no aumenta en el tiempo en presencia de sulfatos (a partir de los 7 días es constante) y consecuentemente la cantidad de gel N-A-S-H que se forma es menor. Sin embargo, la evolución composicional del gel es similar en ambos sistemas, independientemente de si hay o no sulfatos en el medio. Inicialmente se forma un gel aluminosilícico rico en aluminio que evoluciona a otro gel rico en silicio; por este motivo con el tiempo se igualan las relaciones Si/Al. Esta hipótesis es corroborada por el incremento de las resistencias mecánicas que presentan ambos sistemas con el tiempo de reacción, ya que se forma un gel rico en silicio que confiere unas mayores resistencias al material.

Se decide también estudiar los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de NMR de las pastas de ceniza volante activadas con la disolución N en presencia de sulfato sódico para así conocer si se forman nuevos compuestos de sulfato, ya que por ejemplo en la hidratación del cemento Pórtland se forma la etringita y el monosulfoaluminato cálcico hidratado, compuestos que presentan uniones S-Al y cuyos espectros muestran una única señal, a 13,1 y 11,8 ppm, respectivamente, correspondientes a un aluminio con coordinación

octaédrica [32-33]. Otra posibilidad es la formación de compuestos  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de MAS NMR de estos compuestos se caracterizan por tener una señal centrada a +110 ppm, asignada a aluminio con coordinación tetraédrica [34]. También se podrían detectar sulfatos de aluminio, como  $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ó  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{23}(\text{H}_2\text{O})_{11}](\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , son polímeros tridecaméricos de aluminio unidos por puentes de hidrógeno a los átomos de oxígeno del sulfato [35-37]. Estudios de  $^{27}\text{Al}$  de NMR de estos polímeros han confirmado la presencia de aluminio tetraédrico a +62,9 ppm y de aluminio octaédrico a +5,4 ppm.

Si se observa la Figura V.1.3.2.5., el espectro de  $^{27}\text{Al}$  de MAS NMR de los materiales activados nuevamente presentan dos señales: una señal de los restos de ceniza volante sin activar a +53,0 ppm y otra señal del gel de aluminosilicato sódico en torno a +58 ppm. De estos resultados se puede deducir que no se forma ningún producto de reacción donde el azufre esté unido al aluminio, bien directamente o bien vía oxígeno, ya que no se detectan señales nuevas en dichos espectros.



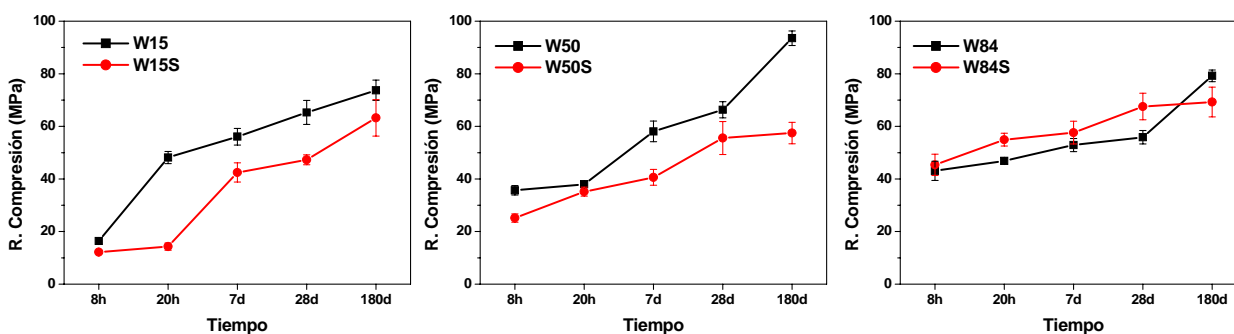
**Figura V.1.3.2.5.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original y de la ceniza activada con la disolución N en presencia de sulfato sódico a los 7 y 28 días.

## V.2. INFLUENCIA DEL PROMOTOR EN BASE SULFATOS SOBRE LOS SISTEMAS QUE CONTIENEN SÍLICE SOLUBLE

A continuación se complementa la investigación descrita en esta memoria con un estudio en torno al efecto del sulfato sódico sobre aquellos sistemas que contienen sílice soluble de manera que se puedan establecer diferencias, si es que existen, entre el comportamiento de estos sistemas y el previamente descrito para en el sistema N.

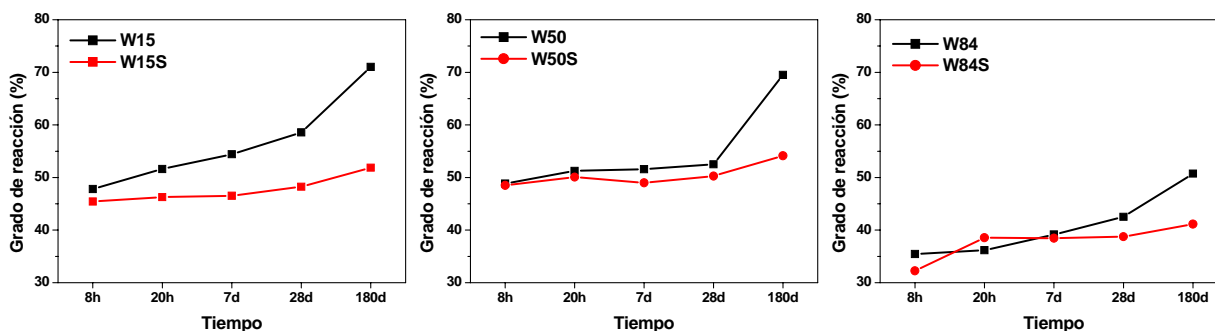
### V.2.1. RESISTENCIAS MECÁNICAS Y GRADO DE REACCIÓN

En la Figura V.2.1.1. se puede observar la evolución mecánica en el tiempo de cada uno de los materiales investigados en cuya activación se empleó una disolución conteniendo sílice soluble (**W15**, **W50** y **W84**) tanto en presencia como en ausencia de sulfatos, sistemas ahora denominados **W15S**, **W50S** y **W84S**; en la Figura V.2.1.2. se presenta la evolución del grado de reacción en el tiempo de los mismos sistemas.



*Figura V.2.1.1. Evolución mecánica en el tiempo de cada sistema tanto en presencia como en ausencia de sulfatos.*





*Figura V.2.1.2. Evolución del grado de reacción en el tiempo para cada uno de los sistemas tanto en presencia como en ausencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

Si bien es verdad que las resistencias mecánicas de todos los sistemas aumentan con el tiempo de curado térmico tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico, también es verdad que la incorporación de sulfato sódico induce una disminución de las resistencias con respecto a los mismos sistemas en ausencia de promotor, siendo este efecto menos significativo a medida que aumenta el contenido de sílice soluble. Precisamente el sistema **W84** (que contiene un mayor porcentaje de sílice soluble) evoluciona en términos medios de forma similar con independencia de la presencia o no de sulfato, incluso llegando a desarrollar resistencias ligeramente superiores a determinadas edades en los sistemas que contienen este oxianión.

Por otra parte, el grado de reacción de todos los sistemas aumenta con el tiempo de reacción. No obstante en los sistemas que contienen sulfato sódico, el incremento del grado de reacción se da de una manera menos acentuada.

Comparando los resultados de las Figuras V.2.1.1. y V.2.1.2. de los sistemas que contienen sulfatos se puede observar que los sistemas que contienen un mayor porcentaje de sílice soluble (**W50S** y **W84S**) son los que desarrollan mayores resistencias mecánicas, aunque hay que destacar que el sistema **W15S** a partir de la edad de 7 días alcanza unas resistencias similares a las del sistema **W50S**.

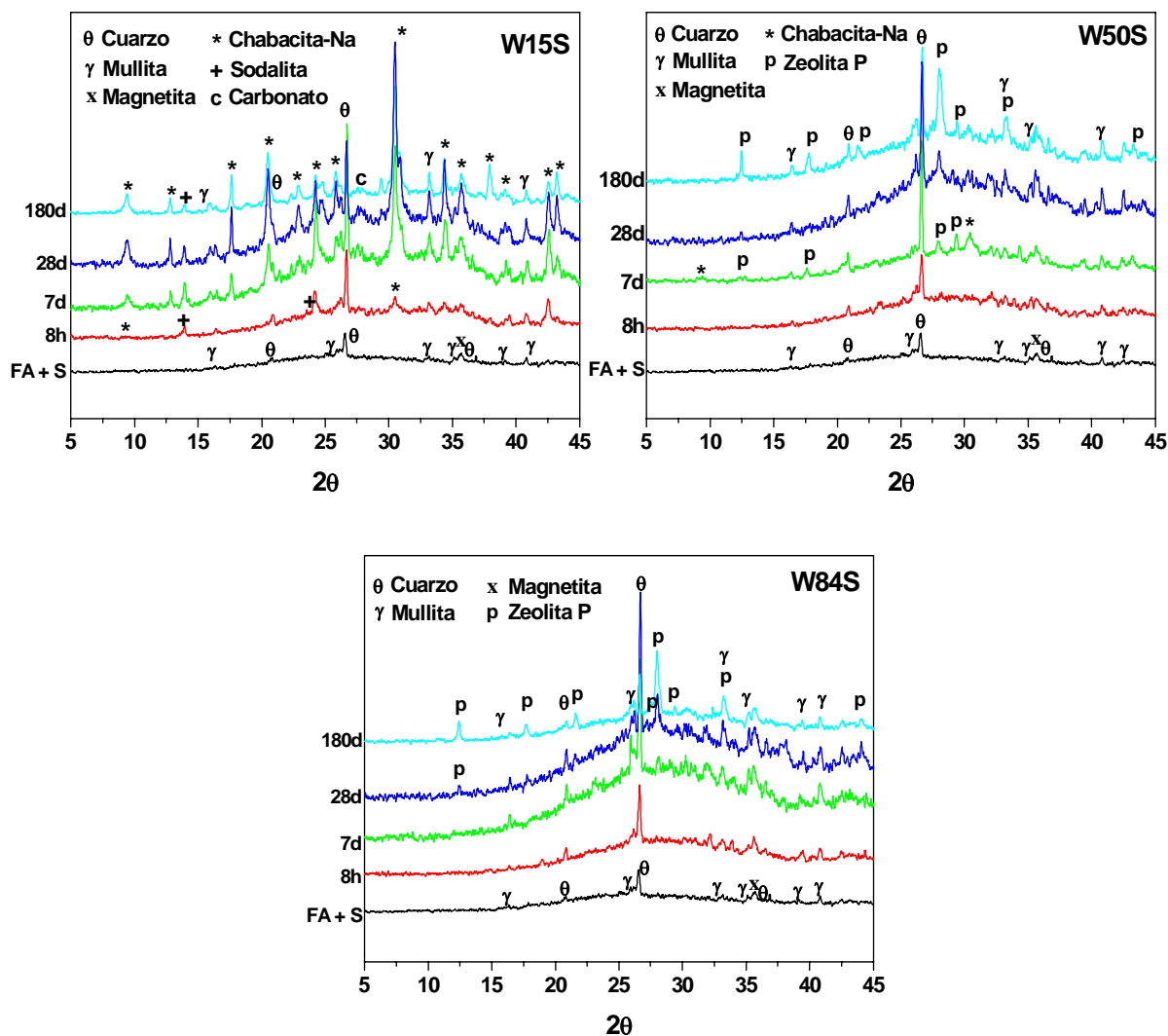
En estos sistemas que contienen sulfatos, el grado de reacción y las resistencias mecánicas a compresión están directamente relacionados entre sí; un mayor grado de reacción va acompañado de un incremento en las resistencias mecánicas.

En estas figuras se puede observar que el grado de reacción de los sistemas **NS** (ver Figura V.1.1.1.), **W15S** y **W50S** (Figura V.2.1.2.) es muy parecido y su evolución en el tiempo es similar, pero hay que destacar que el grado de reacción del sistema **W84S** es bastante inferior al de las otras matrices. Como ya se discutió en el capítulo IV (ver apartado de  $^{29}\text{Si}$ ), el sistema **W84** está constituido por especies de sílice muy polimerizadas, especies que reaccionan relativamente despacio con el aluminio y que ralentiza la posterior reacción del material. El endurecimiento del material se produce cuando todavía hay mucha ceniza sin reaccionar y este es el motivo de que este sistema tanto en presencia como en ausencia de sulfato sódico presente grados de reacción bajos.

### V.2.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO DE FASES

En la Figura V.2.2.1. se presentan los difractogramas de Rayos X de la ceniza activada con las disoluciones **W15**, **W50** y **W84** en presencia de sulfato sódico (**W15S**, **W50S** y **W84S**). El principal producto de reacción en todos los sistemas es nuevamente el gel N-A-S-H (gel de aluminosilicato sódico). Dicho gel se identifica fácilmente por el desplazamiento del halo detectado entre 25-40°. En estos sistemas se detectan, las mismas fases cristalinas minoritarias observadas en el material inicial además de, fases cristalinas de naturaleza zeolítica. Sin embargo no se detecta, ni la presencia del sulfato sódico, ni de ningún otro compuesto cristalino formado por él.

Los resultados de la cuantificación de fases por aplicación del método Rietveld (QPA) se presentan en las Tablas V.2.2.1., V.2.2.2. y V.2.2.3.



**Figura V.2.2.1.** Difractogramas de la ceniza activada con las distintas disoluciones en presencia de sulfato sódico, sistema W15S, W50S y W84S.

## V. ACTIVACIÓN ALCALINA EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE LA CRISTALIZACIÓN

**Tabla V.2.1.1.. Aplicación del método Rietveld. Cuantificación de las fases de la ceniza de Compostilla activada con la disolución W15 en ausencia y presencia de sulfatos**

Muestra	Fases no cristalinas* <i>Gel<sup>b</sup></i>	Mullita	Cuarzo	Magnetita	Calcita	Zeolitas					
						Chabacita-Na	Cancrinita	Sodalita	Y	P	Filipsita
Ceniza volante	83,4 <sup>a</sup>		7,0	8,2	1,4						
W158h	78,1	36.82	5,7	4,5	0,7		9,9		1,1		
W157d	66,0	24.44	1,7	1,4	0,9		27,3	1,1	1,6		
W1528d	63,0	25.58	1,7	1,4	0,9		30,0	1,2	1,8		
W15180d	55,4	32.54	3,4	2,0	0,7		36,8	0,9	0,8		
W15S8h	80,0	32.64	4,1	2,2	0,8		10,1		2,7		
W15S7d	76,7	30.03	4,1	1,9	0,7		12,7	1,4	2,4		
W15S28d	70,2	25.85	4,2	1,6	0,9	0,7	19,3	1,4	1,7		
W15S180d	58,9	16.68	3,8	0,5	0,7	0,9	30,9	1,8	2,5		

(\*) Fases no cristalinas = fase vítrea original de la ceniza + gel amorfo de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H).

(a) Fase vítrea de la ceniza original.

(b) Porcentaje de gel N-A-S-H determinado al aplicar las ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2.

**Tabla V.2.1.2.. Aplicación del método Rietveld. Cuantificación de las fases de la ceniza de Compostilla activada con la disolución W50 en ausencia y presencia de sulfatos.**

Muestra	Fases no cristalinas*	Gel <sup>b</sup>	Mullita	Cuarzo	Magnetita	Calcita	Zeolitas				
							Chabacita-Na	Cancrinita	Sodalita	Y	P
Ceniza volante	83,4 <sup>a</sup>		7,0	8,2	1,4						
W508h	91,2	45.85	4,7	3,1	1,0						
W507d	96,0	51.58	1,6	1,6	0,8						
W5028d	91,0	46.81	1,0	1,5	0,7				5,7		
W50180d	80,9	55.11	2,3	1,5	0,8		2,3			2,0	10,1
W50S8h	93,7	48.52	3,3	2,5	0,5						
W50S7d	80,7	39.22	3,3	3,0	0,5	2,7	9,2			0,6	
W50S28d	92,3	49.27	3,7	2,4	0,6					1,0	
W50S180d	88,8	49.44	3,1	2,4	0,6	0,3				3,3	1,4

(\*) Fases no cristalinas = fase vítrea original de la ceniza + gel amorfo de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H).

(a) Fase vítrea de la ceniza original.

(b) Porcentaje de gel N-A-S-H determinado al aplicar las ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2.

## V. ACTIVACIÓN ALCALINA EN PRESENCIA DE PROMOTORES DE LA CRISTALIZACIÓN

**Tabla V.2.1.3..** Aplicación del método Rietveld. Cuantificación de las fases de la ceniza de Compostilla activada con la disolución W84 en ausencia y presencia de sulfatos.

Muestra	Fases no cristalinas*	Gel <sup>b</sup>	Mullita	Cuarzo	Magnetita	Calcita	Zeolitas				
							Chabacita-Na	Cancrinita	Sodalita	Y	P
Ceniza volante	83,4 <sup>a</sup>		7,0	8,2	1,4						
W848h	91,9	35.47	3,6	4,0	0,4						
W847d	96,5	39.18	1,4	1,8	0,4						
W8428d	95,3	40.74	1,0	1,4	0,4					1,1	0,7
W84180d	83,1	39.65	2,3	1,5	0,8	1,2				6,7	4,4
W84S8h	93,1	32.27	3,5	2,9	0,6						
W84S7d	93,3	38.46	3,7	2,5	0,5						
W84S28d	91,8	36.85	3,8	2,3	0,7					1,0	0,9
W84S180d	85,3	32.53	3,4	1,6	0,7	0,3				6,0	2,6

(\*) Fases no cristalinas = fase vítrea original de la ceniza + gel amorfo de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H).

(a) Fase vítrea de la ceniza original.

(b) Porcentaje de gel N-A-S-H determinado al aplicar las ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2.

En la Figura V.2.2.2. se representa la evolución en el tiempo del porcentaje de zeolitas cristalizadas, del porcentaje de gel N-A-S-H formado y de las resistencias mecánicas desarrolladas por los distintos sistemas que contienen sílice soluble (**W15**, **W50** y **W84**) en presencia y ausencia de sulfatos.

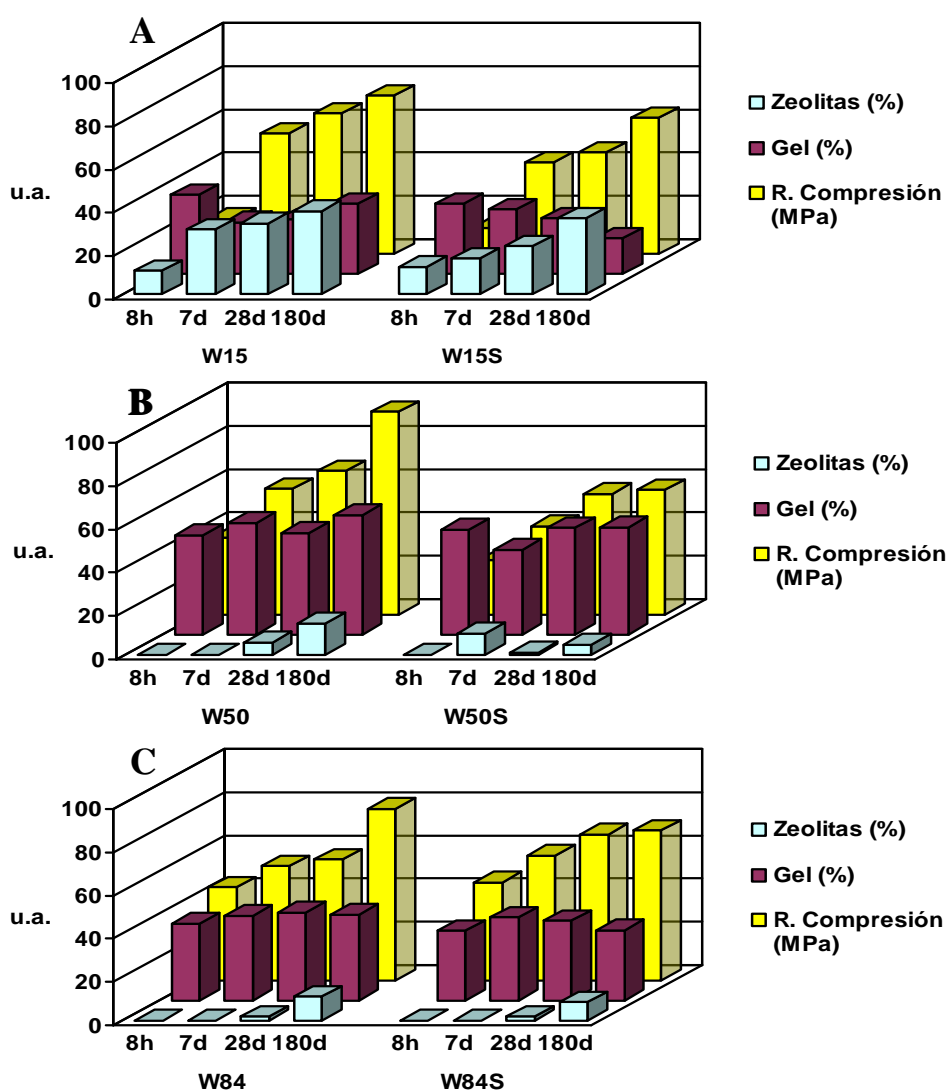
Nuevamente, hay que resaltar el efecto del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el tiempo de precipitación de las zeolitas. En los sistemas **W15S** y **W84S** la presencia de dicho compuesto hace que el porcentaje de zeolitas que cristalizan durante las primeras horas de reacción sea ligeramente superior (12,8% y 1,9% a las 8 horas y a los 28 días en los sistemas **W15S** y **W84S**, respectivamente) al del sistema en ausencia de sulfato (11% y 1,8% a las 8 horas y a los 28 días en los sistemas **W15** y **W84**, respectivamente). Las zeolitas sintetizadas en ambas matrices son idénticas a las formadas en ausencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Por otro lado, en el sistema **W50S** el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ejerce una mayor influencia en el tiempo de precipitación de las zeolitas; la cantidad de zeolitas formadas en este sistema es bastante superior al correspondiente sin sulfato; incluso se detectan zeolitas a la edad de 7 días. Además las especies zeolíticas formadas en el sistema **W50S** son diferentes a las que cristalizan en el mismo sistema en ausencia de sulfatos. En presencia del oxianión se detectan la presencia de zeolitas tales como la zeolita P y la Chabacita-Na a diferencia del sistema **W50** en el que se detecta la zeolita Y. Con el paso del tiempo, la Chabacita-Na desaparece ya que en las nuevas condiciones experimentales esta zeolita no es estable, sin embargo, la cantidad de zeolita P se incrementa.

También se debe resaltar el hecho de que según aumenta el porcentaje de sílice soluble del medio, la cantidad de zeolitas cristalizadas es menor, este hecho es independiente de la adición o no de sulfatos.

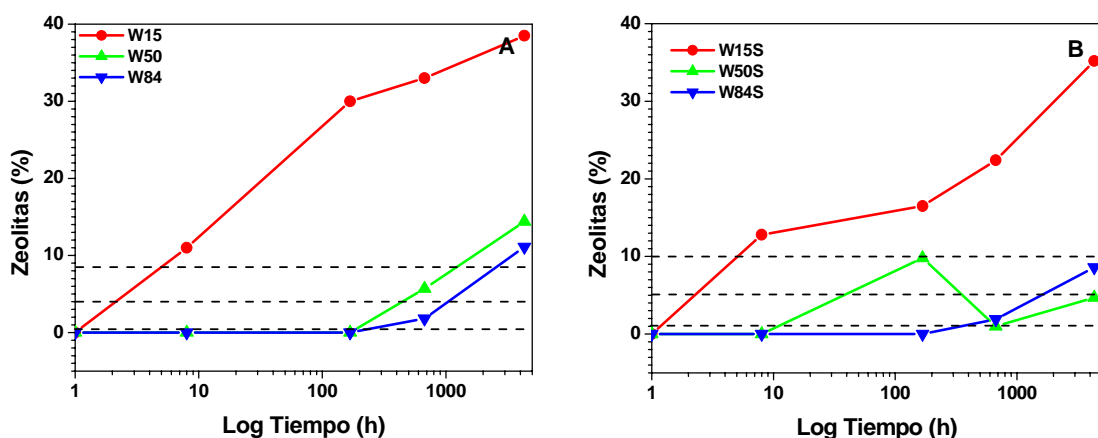
Aplicando las Ecuaciones IV.2.1.1.1. y IV.2.1.1.2. se pueden determinar de nuevo los porcentajes de fase vítrea presentes en la ceniza de partida, que permanecen sin atacar en el medio alcalino, así como la cantidad de gel N-A-S-H formado, en los sistemas que contienen sílice soluble. Un mayor porcentaje de gel va acompañado de unas mayores resistencias mecánicas, ya que es el principal producto de reacción y el que aporta a estos materiales las propiedades mecánicas. Sin olvidar que la naturaleza del gel también influye en el desarrollo mecánico del material.

Se puede observar en la Figura V.2.2.2. que en el sistema **W50** tanto en presencia como en ausencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la cantidad de gel formado es mayor que en los otros sistemas, por lo tanto se podría esperar que los sistemas **W50** y **W50S** desarrollaran unas resistencias mecánicas superiores al resto de sistemas, pero esto no ocurre en el caso del sistema **W50S**. El motivo de este comportamiento puede deberse precisamente a que en este sistema existe una mayor cantidad de zeolitas cristalizadas y es sabido, que un mayor contenido de zeolitas es contrario a un mayor desarrollo mecánico. Quizás por eso en estas nuevas condiciones (presencia de sulfato sódico) el sistema que mayores resistencias desarrolla es el sistema **W84S**.

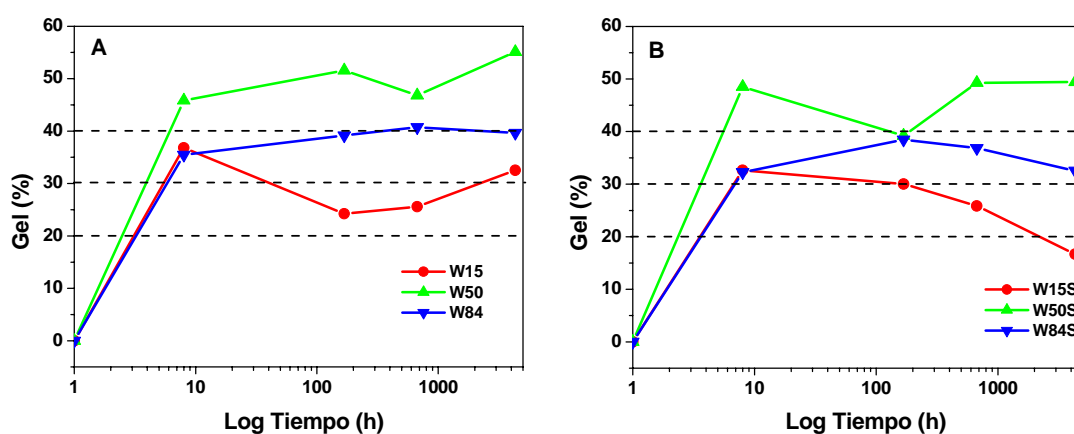


**Figura V.2.2.2.** Evolución en el tiempo del porcentaje de zeolitas cristalizadas, del porcentaje de gel N-A-S-H y de las resistencias mecánicas en los sistemas que contienen sílice tanto en ausencia como en presencia de sulfatos: (A) = **W15**, (B) = **W50** y (C) = **W84**. (\*) u.a. = unidades arbitrarias

Para determinar la forma en que el sulfato sódico afecta o modifica los tiempos  $T_z^n$  (tiempo de cristalización) y  $T_g^m$  (tiempo de gelación) de estos sistemas conteniendo sílice soluble se hicieron unas representaciones similares a las realizadas con el sistema N. En las Figuras V.2.2.3. y V.2.2.4. se presenta la evolución del porcentaje de zeolitas y de gel en el tiempo para los sistemas que contienen sílice soluble tanto en ausencia como en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A partir de estas gráficas, por extrapolación, se determinaron los tiempos necesarios para obtener unos porcentajes de zeolitas concretos (1%, 5% y 10%) y otros de gel N-A-S-H (20%, 30% y 40%).



**Figura V.2.2.3.** Evolución del porcentaje de zeolitas en el tiempo de todos los sistemas que contienen sílice soluble tanto en ausencia (A) como en presencia (B) de sulfato sódico.



**Figura V.2.2.4.** Evolución del porcentaje de gel en el tiempo de todos los sistemas que contienen sílice soluble en ausencia (A) y en presencia (B) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



En las Tablas V.2.2.4. y V.2.2.5. se presentan también los valores de los tiempos a los cuales se alcanzan los porcentajes de zeolitas y de gel preestablecidos.

**Tabla V.2.2.4.** Valores de tiempo expresados en horas a los cuales se alcanzan unos porcentajes de zeolitas determinados tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico.

Zeolitas (%)	$T_z^1$	$T_z^5$	$T_z^{10}$	Zeolitas (%)	$T_z^1$	$T_z^5$	$T_z^{10}$
<b>W15</b>	1,2h	2,56h	6,5h	<b>W15S</b>	1,2h	2,2h	5,0h
<b>W50</b>	213,9h	570,6h	1671,8h	<b>W50S</b>	10,5h	37,3h	167,0h
<b>W84</b>	383,6h	1274,2h	3386,9h	<b>W84S</b>	318,1h	1548,2h	---

**Tabla V.2.2.5.** Valores de tiempo expresados en horas a los cuales se alcanzan unos porcentajes de gel determinados tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico.

Gel (%)	$T_g^{20}$	$T_g^{30}$	$T_g^{40}$	Gel (%)	$T_g^{20}$	$T_g^{30}$	$T_g^{40}$
<b>W15</b>	3,1h	5,4h	---	<b>W15S</b>	3,5h	6,6h	---
<b>W50</b>	2,5h	3,8h	6,1h	<b>W50S</b>	2,3h	3,5h	5,6h
<b>W84</b>	3,2h	5,8h	326,6h	<b>W84S</b>	3,6h	6,8h	---

La adición de sulfato sódico como promotor a los sistemas que contienen sílice soluble en general da lugar a una disminución tanto del tiempo de gelación ( $T_g^m$ ), como y sobre todo del tiempo de cristalización ( $T_z^n$ ), siendo este efecto mas significativo en la muestra **W50S**. Según Wang et al. [14] este comportamiento puede explicarse en base a que la presencia de los iones sulfato acelera las interacciones electrostáticas entre los iones silicato y el catión de sodio. Como ya se comentó anteriormente, ello se atribuye a la gran energía de de hidratación del  $SO_4^{2-}$  (-258,1 Kcal/mol) [15] electrolito fuerte que tiende a autohidratarse, captando agua de las esferas de coordinación de los aniones silicato y de los cationes. En definitiva Wang et al. [14] concluyeron que el descenso de la relación “sulfato/sílice soluble” implicaba un incremento de la velocidad de precipitación de las zeolitas hasta un valor umbral. Ello justificaría el porqué el efecto de la adición del promotor resultaría más significativo en la pasta **W50S** ( $SO_4^{2-}/SiO_2 = 0,46$ ) que en la **W15S** ( $SO_4^{2-}/SiO_2 = 1,54$ ).

En la Tabla V.2.2.5., se observa claramente que al comparar las muestras **W50** y **W50S**, la presencia del promotor reduce el tiempo de gelación necesario para alcanzar

la precipitación del 20%, del 30% o del 40% de gel, el tiempo de cristalización disminuye respectivamente en un 95%, un 93,5% y un 90%, para la obtención de porcentajes de zeolitas del 1%, 5% y 10%. Al contrario, para el sistema **W15S**, menor contenido de sílice y por tanto mayor relación “*sulfato/sílice soluble*”, la efectividad del sulfato sódico es menor en términos de aceleración de la cristalización de zeolitas (no obstante mayor que en el sistema **NS**, ver Tabla V.1.2.2.). En este sistema **W15S** la disminución del tiempo de cristalización ( $T_z^n$ ), para producir un 5% de zeolitas es sólo del 14%, y un 23% para la obtención de un 10% de zeolitas (Tabla V.2.2.4.).

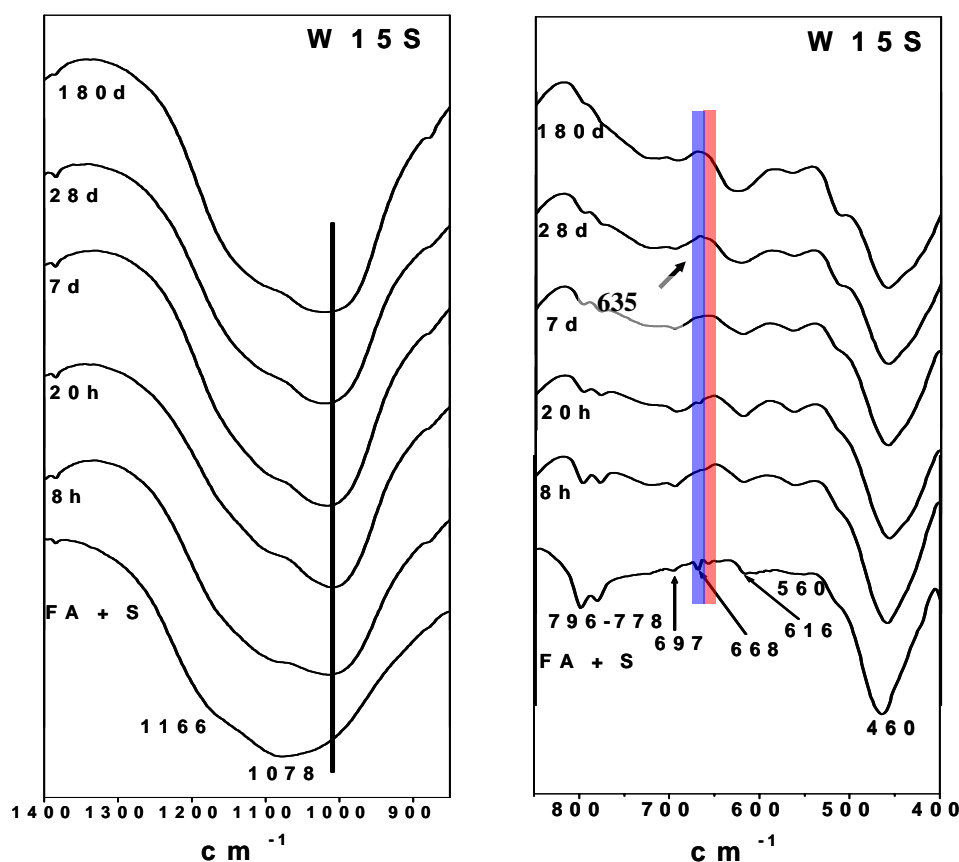
No obstante según estos mismos autores [14] una relación “*sulfato/sílice soluble*” muy grande deja de tener efectos positivos, ya que en el sistema debe haber siempre un cierto equilibrio entre los procesos de disolución-condensación. La relación “*sulfato/sílice soluble*” que favorece los procesos de condensación se mueve en un rango muy limitado a los elevados valores de pH en los cuales estamos trabajando [14]. Si a ello añadimos el hecho de que en la composición **W84S**, además de un mayor contenido de sílice estamos añadiendo una sílice mas polimerizada, que como se demostró en el apartado III.3.2.1. es menos reactiva, se justifica que el efecto del promotor en este caso sea menos acusado que en la muestra **W50S**. Incluso, en este caso, la presencia del promotor parece tener efectos negativos si comparamos este sistema con el de referencia (**W84**) para lograr un 5% de zeolitas se requieren tiempos superiores y en ningún instante de la reacción se alcanza el 10% de zeolitas precipitadas; y con respecto al tiempo de gelación ( $T_g^m$ ) también se necesitan tiempos superiores a los de los sistemas de referencia (Tabla V.2.2.5.) para lograr la formación del 20% y del 30% de gel.

### V.2.3. ANÁLISIS NANOESTRUCTURAL

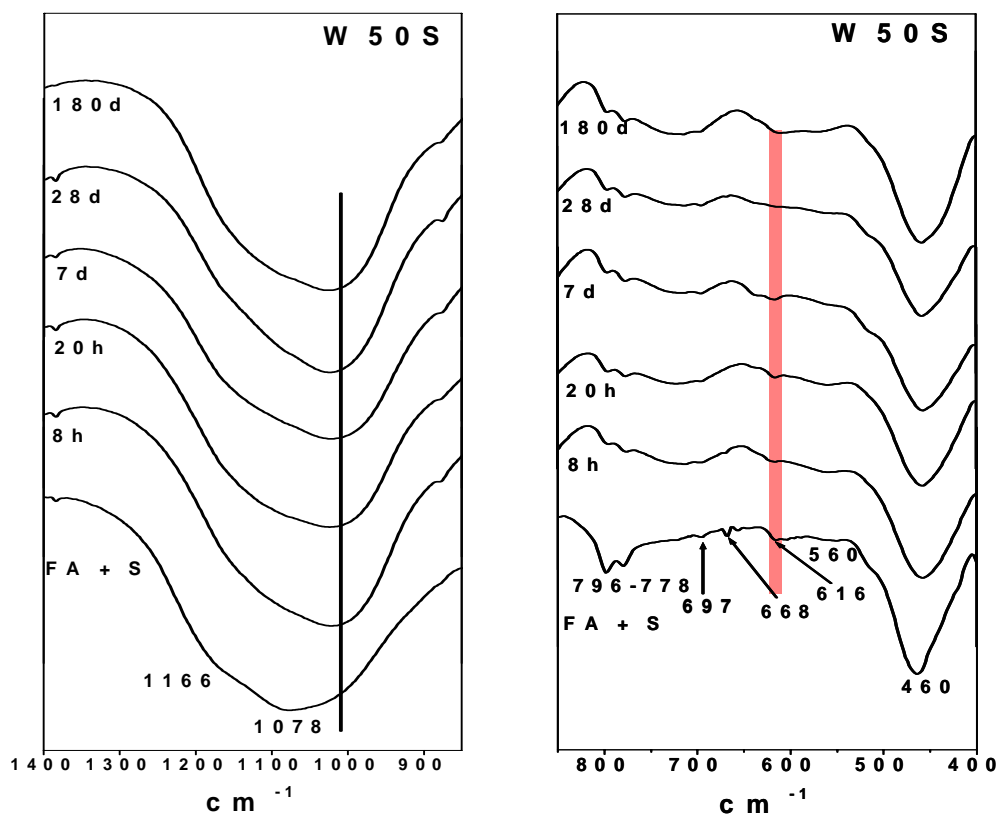
Una vez investigada la influencia del sulfato sódico en la naturaleza de los productos de reacción de la activación alcalina de cenizas volantes, se plantea realizar un análisis nanoestructural con el principal objetivo de demostrar la existencia o no de uniones S-Si ó S-Al en estos productos de reacción. Este análisis nanoestructural se hizo empleando la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la técnica de resonancia magnética nuclear (MAS NMR).

#### V.2.3.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

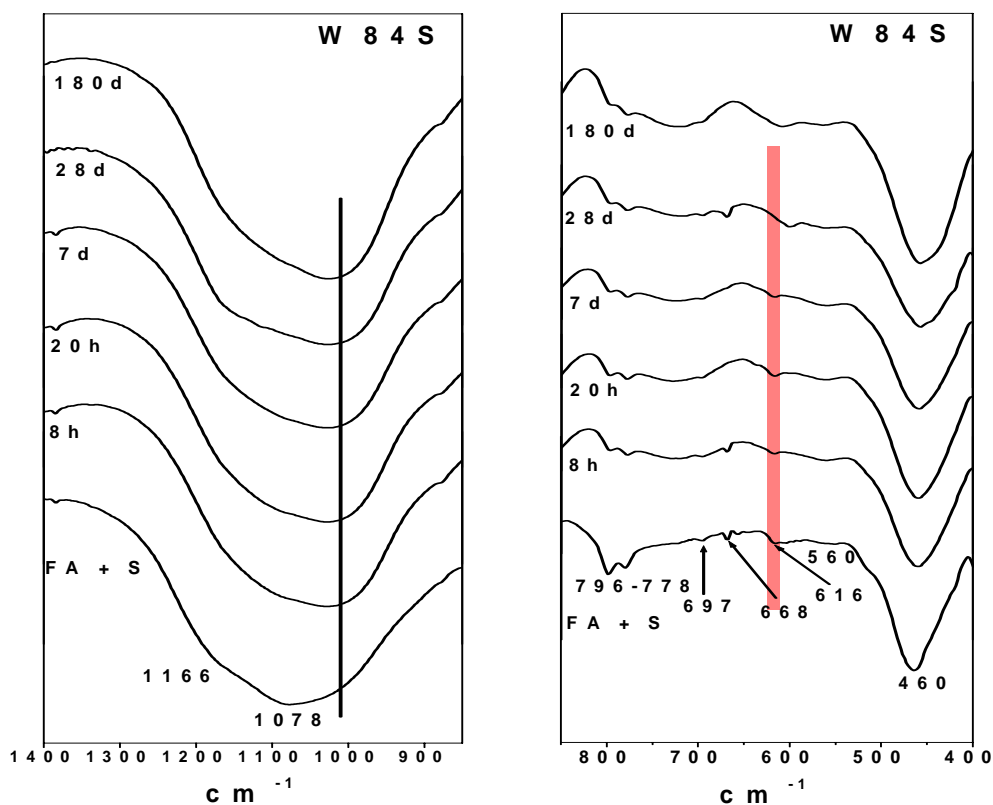
En las Figuras V.2.3.1.1., V.2.3.1.2. y V.2.3.1.3. se presentan los espectros de IR de la ceniza original y de la ceniza activada con las distintas disoluciones activadoras que contienen sílice soluble en presencia de sulfato sódico.



**Figura V.2.3.1.1.** Espectros FTIR de ceniza original y de ceniza activada con la disolución W15 en presencia de sulfato sódico a lo largo del tiempo (sistema W15S).



**Figura V.2.3.1.2.** Espectros FTIR de ceniza original y de ceniza activada con la disolución W50 en presencia de sulfato sódico a lo largo del tiempo (sistema W50S).



**Figura V.2.3.1.3.** Espectros FTIR de ceniza original y de ceniza activada con la disolución W84 en presencia de sulfato sódico a lo largo del tiempo (sistema W84S).

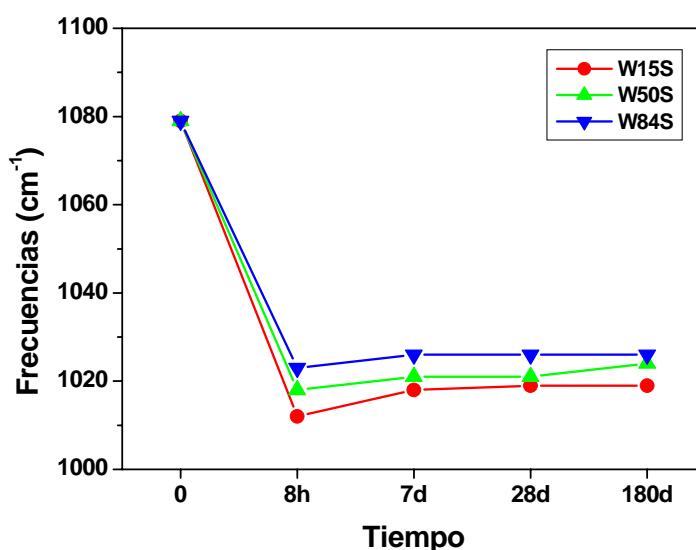
Como ya se indicó anteriormente la presencia de sulfato sódico en el espectro de la ceniza original da lugar a una banda aguda en  $616\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones de deformación de los enlaces S-O (la banda de  $1138\text{ cm}^{-1}$  tampoco se detecta en estos sistemas). Dicha banda en el sistema **W15S** se observa a las edades de 8 y 20 horas, pero en los sistemas **W50S** y **W84S** se detecta a todas las edades, ya que en estos sistemas se forman otras especies zeolíticas distintas a la Chabacita-Na (excepto en el sistema **W50S** a la edad de 7 días) cuyas bandas de vibración no solapan con dicha banda. En definitiva la banda de  $616\text{ cm}^{-1}$  se observa en estos sistemas a cualquier edad, poniendo de manifiesto que el sulfato sódico no reacciona (al menos en su totalidad).

Por otra parte, esta técnica como ya se indicó en el apartado V.1.3.1. no permite conocer si se producen uniones entre el silicio y el azufre en oligómeros complejos, pero si que aporta información suficiente para rechazar la idea de la formación de oligómeros sencillos (monómeros, dímeros) y de aluminosilicosulfatos.

Para entender mejor el efecto que tiene el sulfato sódico en los productos de reacción de estos sistemas que contienen sílice soluble, sobre todo para entender mejor como influye dicho producto en la composición del gel prezeolítico y de las especies zeolíticas, de nuevo se realizó un estudio más exhaustivo de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O y de las bandas que aparecen en la región de  $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ . Se debe aclarar que en este apartado únicamente se estudia la naturaleza del gel, no se lleva a cabo la deconvolución de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O y no se determina las áreas de las distintas componentes que constituyen dicha banda (cuarzo, mullita, fase vítrea presente en la ceniza original y el gel N-A-S-H), ya que con los datos aportados por XRD aplicando el método Rietveld son suficientes para poder conocer el porcentaje de fase vítrea y de gel que existe en cada matriz.

Si se compara la posición de la banda correspondiente a *la tensión asimétrica de los enlaces T-O* tanto en ausencia como en presencia del sulfato sódico (ver Figura V.2.3.1.4.), se observa nuevamente, que dicha banda de tensión asimétrica se desplaza primero hacia frecuencias más bajas (formación de un gel primario (Gel 1) rico en aluminio) para luego situarse en frecuencias más altas (evolución hacia la formación de

un gel más rico en silicio (Gel 2). Este movimiento pendular ocurre en los tres sistemas que contienen sílice soluble y sulfato sódico.



*Figura V.2.3.1.4. Desplazamiento de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O de la ceniza activada con las disoluciones **W15S**, **W50S** y **W84S** en función del tiempo.*

En esta figura, también se puede observar que, la posición de dicha banda en las pastas que contienen sulfato aparece a frecuencias muy similares a la de las pastas activadas con las disoluciones que contienen sílice soluble en ausencia de promotor (ver Figura IV.3.1.2.); por lo que no es fácil saber que efecto ejerce el sulfato en la composición de los productos de reacción. Este punto será clarificado a través de resonancia magnética nuclear, donde se puede determinar la relación Si/Al del gel N-A-S-H mediante la ecuación de Engelhard.

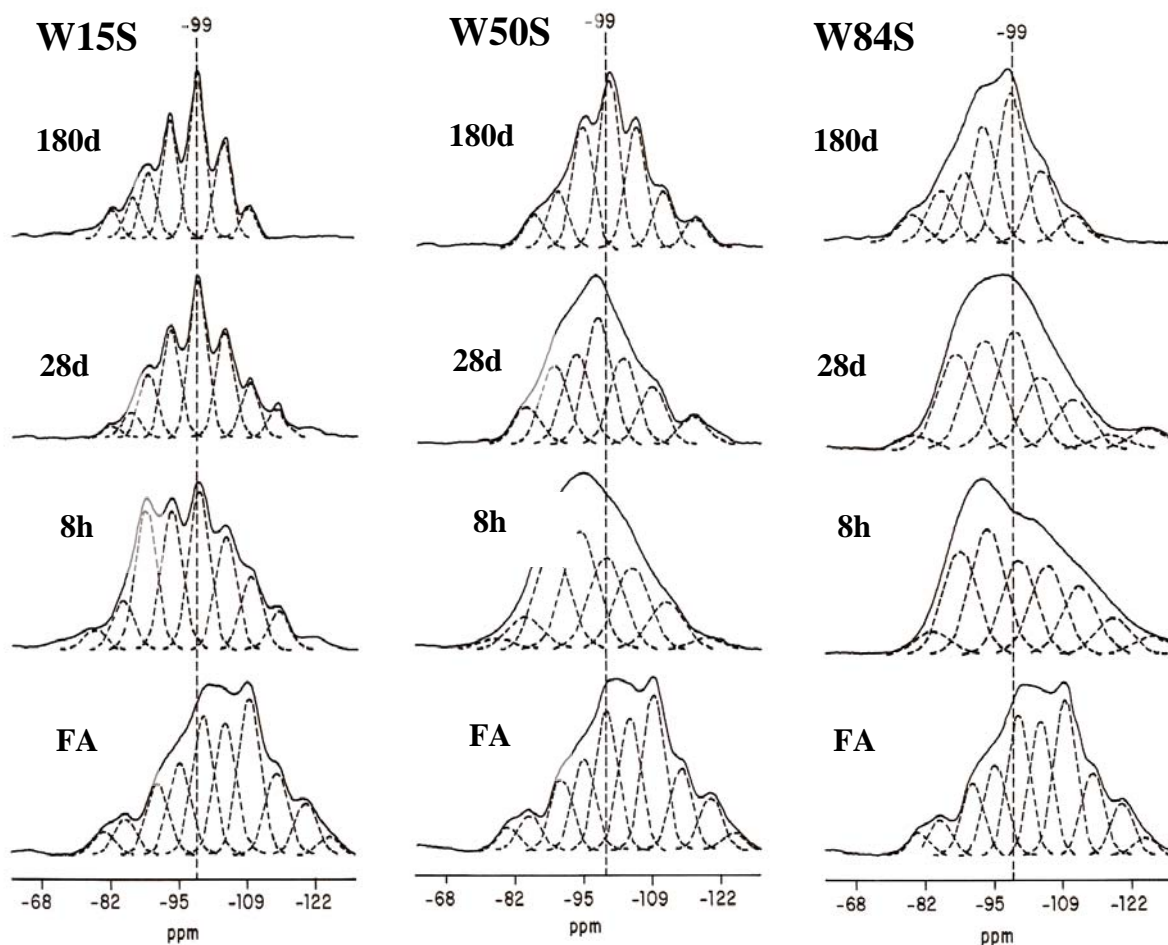
Asimismo, un incremento considerable del contenido de sílice soluble (**W50** y **W84**) conlleva un aumento de la posición del máximo de la banda de tensión asimétrica de los enlaces T-O. Esto se debe a que un incremento de la cantidad de sílice soluble favorece la formación de geles con una relación Si/Al mayor, o bien que en estos sistemas donde la sílice está más polimerizada, la cinética de reacción es más lenta y existe una mayor cantidad de fase vítrea sin reaccionar y la banda por tanto aparece a frecuencias mayores como ocurría en la matriz **W84**.

La presencia de sulfato sódico parece que afecta únicamente a la naturaleza de las especies zeolíticas que se forman en la activación alcalina de las cenizas volantes en el sistema **W50S** (como se ha observado previamente a través de difracción de Rayos X), ya que los espectros de IR de la Figura V.2.3.1.2. presentan pequeñas modificaciones en la *zona de 800-500 cm<sup>-1</sup>* (zona de vibración de las bandas de las zeolitas) con respecto a los espectros de IR de la ceniza activada sin promotor (ver Figura IV.3.1.1.). La banda de vibración de 720 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la zeolita Y no se detecta y dos nuevas bandas aparecen a 714 y a 516 cm<sup>-1</sup> (zeolita P y Chabacita-Na, respectivamente) a la edad de 7 días, para posteriormente sólo pasar a observarse una única banda a 714 cm<sup>-1</sup>, cuya intensidad aumenta con el tiempo de reacción.

### **V.2.3.2. Resonancia magnética nuclear**

En la Figura V.2.3.2.1. se muestran los espectros de <sup>29</sup>Si MAS NMR de la ceniza activada con las diferentes disoluciones que contienen sílice soluble en presencia de sulfatos (**W15S**, **W50S** y **W84S**). La asignación y la cuantificación de las señales en los espectros de estos sistemas nuevamente se llevó a cabo mediante una deconvolución Gaussiana usando el mismo programa informático que en casos anteriores.

Se puede observar que los espectros de los materiales **W15** y **W84** en presencia de sulfatos son muy similares a los obtenidos en ausencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Concretamente, el espectro del material **W15S** presenta un conjunto de señales a -84, -89, -93, -99, -104 y -109 y ± 1 ppm. La señal de -84 ppm se asigna a unidades Q<sup>4</sup>(4Al), típica de la Hidroxisodalita (cuya área nuevamente es más intensa que en el sistema de referencia, **W15**, lo cual indica que la cantidad de Hidroxisodalita formada es mayor). El resto de señales se asignan a silicios tetraédricos rodeados por Al<sub>4</sub>, SiAl<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>Al y Si<sub>4</sub>, correspondientes a un gel prezeolítico tipo Chabacita-Na. Los espectros del sistema **W84S** están menos resueltos (menos evolucionados) que sus correspondientes en ausencia de sulfato sódico. No obstante, se detecta la misma serie de señales a -89, -94, -99, -104 y -110 ± 1 ppm, típica de un gel precursor de zeolitas del tipo zeolita P.



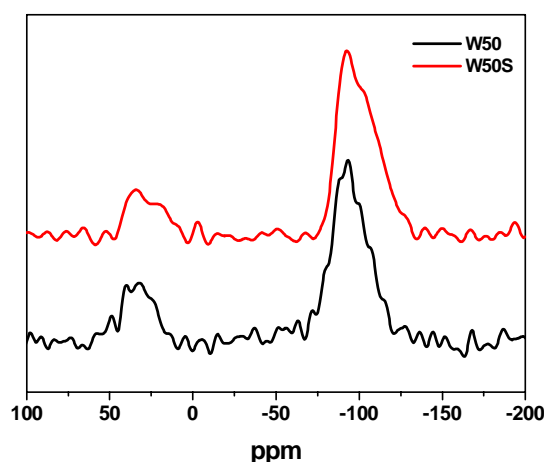
**Figura V.2.3.2.1.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza activada con la disoluciones **W15**, **W50** y **W84** en presencia de sulfato sódico.

También los espectros del material **W50S** están menos resueltos que los correspondientes en ausencia de sulfato sódico, y lo más importante, ahora el centro de gravedad del espectro se localiza sobre -99 ppm a partir de los 28 días. La deconvolución de estos espectros presenta una serie de picos a -88, -93, -99, -104 y -111  $\pm 1$  ppm, que se asignan a entornos en los que el silicio está rodeado de 4, 3, 2, 1 y 0 Al respectivamente, dichas señales se corresponden con un gel precursor zeolítico del tipo Chabacita-Na o del tipo zeolita P diferentes a la zeolita que cristaliza en el sistema **W50** (zeolita Y), datos en concordancia con los obtenidos mediante XRD.

Si se centra el estudio en la observación de los enlaces S-Si se puede concluir que el azufre no se une al silicio, porque en los espectros de NMR del  $^{29}\text{Si}$  no presentan ninguna señal en 5, -3, -25, -55 ppm, correspondientes a las unidades  $\text{SiS}_4$ ,  $\text{SiOS}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{S}_2$ ,  $\text{SiO}_3\text{S}$  respectivamente. En la Figura V.2.3.2.2. se presenta en detalle el

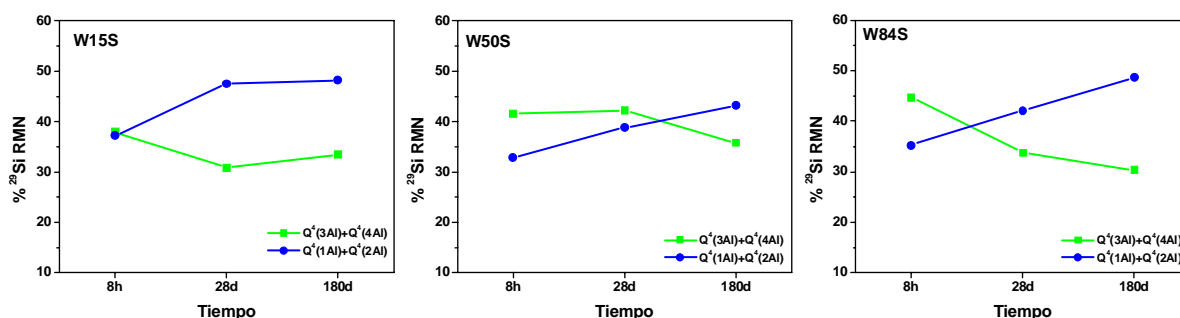


espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la pasta activada con la disolución **W50** a la edad de 8 horas para confirmar los resultados anteriormente descritos.



**Figura V.2.3.2.2.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la pasta activada con la disolución **W50** tanto en ausencia como en presencia de sulfato sódico a las 8 horas.

Por otro lado, para estudiar la composición del gel formado en estos sistemas se ha representado la evolución en el tiempo de las señales correspondientes a las unidades ricas en aluminio y de las señales correspondientes a las unidades ricas en silicio obtenida de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR del sistema activado con las disoluciones que contienen sílice soluble en presencia de sulfato sódico, como se puede ver en la Figura V.2.3.2.3.. En todos los sistemas la suma de unidades  $Q^4(1\text{Al})$  y  $Q^4(2\text{Al})$  se favorece en el tiempo de reacción a costa de la suma de las unidades  $Q^4(3\text{Al})$  y  $Q^4(4\text{Al})$ ; es decir, con el tiempo de reacción el gel se va enriqueciendo en silicio.



**Figura V.2.3.2.3.** Evolución de las intensidades de fases ricas en aluminio  $Q^4(3\text{Al})$  y  $Q^4(4\text{Al})$  y de las intensidades de fases ricas en silicio  $Q^4(1\text{Al})$  y  $Q^4(2\text{Al})$  obtenidas del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las disoluciones que contienen sílice soluble en presencia de sulfato sódico.

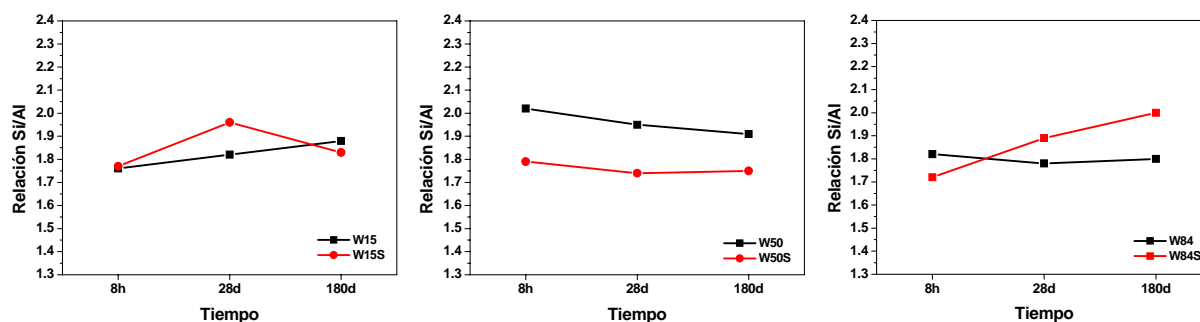
Hay que destacar que para el caso de los sistemas **W15S** y **W84S** la transformación de un gel rico en aluminio en un gel rico en silicio tiene lugar de forma semejante a como ocurría en estos sistemas en ausencia de sulfato sódico. Aunque la intersección de las curvas que indican la evolución de la naturaleza de este gel N-A-S-H se produce a una edad ligeramente inferior para el sistema **W84S**, indicativo de que los sulfatos en presencia de sílice soluble interfieren en la cinética del proceso.

Sin embargo, la presencia de sulfato sódico en el sistema **W50S** además de acortar el tiempo de gelación y de cristalización también influye en la composición y en la evolución del gel, ya que en este sistema a primeras edades se forma un gel relativamente rico en aluminio que evoluciona a otro rico en silicio, a diferencia de lo que ocurría en el sistema **W50** donde siempre se formaba geles ricos en silicio.

Finalmente, esta influencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la composición del gel se observa más claramente si se centra el estudio en la relación Si/Al, ver Figura V.2.3.2.4.. La relación Si/Al del gel del sistema **W15S** es muy similar a la del gel del sistema **W15** que no contiene sulfato sódico, alrededor de  $1,9 \pm 1$ . Es lógico que esta relación sea parecida en ambos sistemas, ya que a pesar de que la cantidad de gel formado suele ser menor en el sistema **W15S**, la composición del gel evoluciona de una manera similar en el tiempo.

Si ahora se centra el estudio en la relación Si/Al del gel del sistema **W84S** es superior a la del gel del sistema **W84**. Como se observó en el capítulo anterior, el gel N-A-S-H formado inicialmente en el sistema **W84** es rico en aluminio y con el tiempo se transforma en un gel más rico en silicio, pero esta evolución se produce en un espacio de tiempo superior al que se requiere en el sistema **W84S** y por eso el gel precipitado en este sistema presenta una mayor relación Si/Al.

Finalmente, la relación Si/Al del gel del sistema **W50S** es inferior a la del gel del sistema **W50**, debido a que en el primer sistema se produce una transición de un gel rico en aluminio a un gel rico en silicio más estable, a diferencia de lo que ocurría en el sistema **W50**, donde el gel que precipita siempre es muy rico en silicio (relación Si/Al superior).

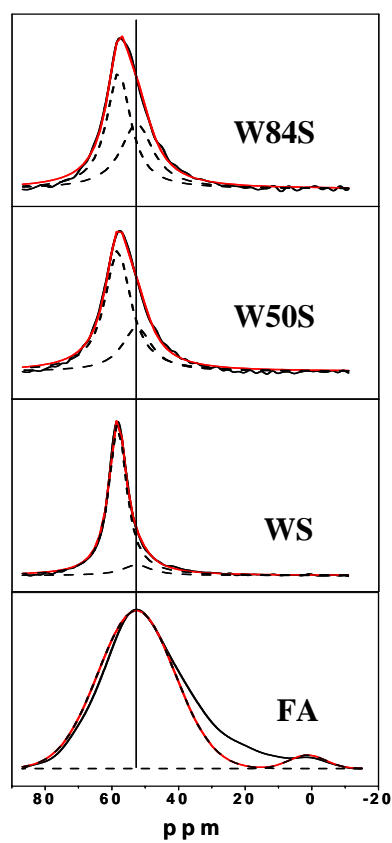


**Figura V.2.3.2.4.** Evolución en el tiempo de la relación Si/Al del gel N-A-S-H obtenido al activar a la ceniza con las disoluciones que contienen sílice tanto en ausencia como en presencia del sulfato sódico.

Se decidió también elegir una edad concreta (28 días) para estudiar los espectros de  $^{27}\text{Al}$  de NMR de las pastas de ceniza volante activadas con las distintas disoluciones que contienen sílice soluble en presencia de sulfato sódico (ver Figura V.2.3.2.5.) y así conocer si se forman compuestos sulfoaluminatos.

En los tres casos se observa que el espectro de  $^{27}\text{Al}$  de MAS NMR muestra dos únicas señales: a +53,0 ppm y a +58 ppm, asociadas a restos de ceniza volante sin activar y del gel de aluminosilicato sódico formado, respectivamente. Por lo tanto, en estos sistemas: **W15S**, **W50S** y **W84S** tampoco se forma ningún producto de reacción donde el azufre esté unido al aluminio, bien directamente o bien vía oxígeno.

Se debe mencionar que la posición de la componente del gel de aluminosilicato (+58 ppm) es la misma en todos los sistemas, independientemente de si se incorpora o no sulfato sódico al medio, excepto para el sistema **W50** donde la señal se desplaza a campos más bajos. Este desplazamiento indica que la estructura y la composición inicial del gel prezeolítico es diferente y que la cinética de transformación de dicho gel en zeolitas cristalinas también, ya que en este caso la zeolita sintetizada es la zeolita Y (datos confirmados por XRD y FTIR) diferente a la zeolita P o la Chabacita-Na, formada en el sistema **W50S**.



*Figura V.2.3.2.5. Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la ceniza original y la ceniza activada con las disoluciones W15, W50 y W84 en presencia de sulfatos a los 28 días.*

### **V.3. CONCLUSIONES**

Las conclusiones más relevantes que se pueden extraer tras la interpretación de los resultados descritos y discutidos en el Capítulo V de la presente tesis doctoral son las siguientes:

#### **A) INFLUENCIA DE LOS SULFATOS EN LOS SISTEMAS ACTIVADOS CON LA DISOLUCIÓN N**

1.- Tanto en presencia como en ausencia de sulfato sódico el principal producto de reacción formado en los sistemas de ceniza activados alcalinamente con la disolución de NaOH, es un gel de aluminosilicato sódico (gel N-A-S-H) responsable de las propiedades mecánicas del material.

2.- La presencia de sulfato sódico disminuye las resistencias mecánicas, así como el grado de reacción del sistema. Este efecto es determinante a partir de los 7 días, edad a partir de la cual dichos valores (resistencia mecánica y grado de reacción) permanecen prácticamente constantes en el tiempo.

3.- Desde un punto de vista cinético, la presencia del sulfato sódico tiene un doble efecto: Por un lado aumenta el tiempo necesario para la precipitación de un porcentaje dado de gel N-A-S-H (20%) y por otro lado disminuye el tiempo necesario para la precipitación de un porcentaje dado de zeolitas (1%).

4.- El sulfato sódico ejerce un efecto de promotor de la cristalización durante un periodo limitado de tiempo, ya que sólo se notan sus efectos durante las primeras horas de reacción.

5.- Desde el punto de vista nanoestructural, la presencia del oxianión no afecta a la naturaleza de los productos de reacción que se forman en el proceso de activación

alcalina de las cenizas volantes con la disolución de NaOH (gel N-A-S-H y especies zeolíticas).

- La utilización conjunta de técnicas de DRX; FTIR y RMN permite indicar que en las condiciones de trabajo y con los bajos porcentajes de sulfato añadido, no se producen uniones entre el silicio y el azufre o entre el aluminio y el azufre para dar lugar a compuestos nuevos.

- Con respecto a la influencia del sulfato sódico en la estructura del gel formado, los datos obtenidos indican que el azufre no se incorpora a la red del gel de aluminosilicato sódico. Sin embargo su presencia aumenta el tiempo al cual se produce la transformación de Gel 1 en Gel 2 (geles descritos en la bibliografía como fases que de forma consecutiva se desarrollan durante el proceso de activación alcalina de cenizas volantes).

6.- Finalmente, se confirma que el sulfato sódico ejerce la función de promotor de la cristalización. Es decir, actúa como catalizador de la etapa de cristalización pero no interviene en la reacción, ya que no pasa a formar parte de la estructura de los productos formados.

### **B) INFLUENCIA DE LOS SULFATOS SOBRE LOS SISTEMAS QUE CONTIENEN SÍLICE SOLUBLE**

7.- La presencia de sulfato sódico en los sistemas que contienen sílice soluble conduce a la formación de los mismos productos de reacción que en los sistemas en ausencia de sulfato sódico: gel N-A-S-H y especies zeolíticas.

8.- La incorporación de sulfato sódico induce una disminución de las resistencias mecánicas con respecto a los mismos sistemas en ausencia del promotor, siendo este efecto menos significativo a medida que aumenta el contenido de sílice soluble.

9- Desde un punto de vista cinético, la presencia de sulfato sódico en los sistemas que contienen sílice soluble es variable. El efecto más significativo se observa

en el sistema **W50S** (disminuyen los tiempos necesarios para que precipite un porcentaje dado de gel y de zeolitas en el sistema) y el menos relevante en el sistema **W84S** (donde solamente se reduce el tiempo necesario para que se forme un porcentaje determinado de zeolitas).

10- La presencia del oxianión no afecta a la naturaleza de los productos de reacción que se forman en el proceso de activación alcalina de las cenizas volantes con las disoluciones **W15** y **W85**. Las zeolitas que cristalizan en ambas matrices son idénticas a las formadas en ausencia de sulfato sódico. Sin embargo en el sistema **W50S**, la presencia sulfatos además de acortar notablemente los tiempos de cristalización da lugar a la formación de zeolitas diferentes a las que cristalizan en el mismo sistema en ausencia de sulfatos.

11- Desde el punto de vista nanoestructural, en todo los casos (excepto en el sistema **W84S**) y al igual que ocurría en el sistema **NS**, la presencia de sulfato sódico retrasa la evolución de Gel 1 (rico en aluminio) a Gel 2 (rico en silicio y más estable termodinámicamente). La relación Si/Al del gel formado en el sistema **W15S** es prácticamente similar a la del sistema **W15**. En el sistema **W50S** dicha relación es inferior a la del gel del sistema **W50** y en el sistema **W84S** la relación Si/Al es superior a la del sistema en ausencia de sulfato sódico.

12.- El efecto de los sulfatos sobre los sistemas que contienen sílice soluble es muy dependiente del contenido de sílice soluble y del grado de polimerización de la misma.

Con respecto a los resultados más relevantes de este capítulo, actualmente están en preparación los siguientes artículos:

- 1.- Efecto del sulfato sódico en los procesos de reacción de ceniza volante activada alcalinamente.*
- 2.- Influencia del sulfato sódico como promotor de los procesos de reacción de una ceniza volante activada alcalinamente en presencia de sílice soluble.*



### **V.4. BIBLIOGRAFÍA**

1. R. Kumar, A. Bhaumik, R. K. Ahedi and S. Ganapathy “Promoter-induced enhancement of the crystallization rate of zeolites and related molecular sieves”, *Nature*, 381, (1996), p. 298-300.
2. R. Kumar, P. Mukherjee, R. K. Pandey, P. Rajmohan, A. Bhaumik “Role of oxanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials”, *Micro and Mesoporous Mat.*, 22, (1998), p. 23-31.
3. R. K. Ahedi, S. S. Shevade and A. N. Kotasthane “Titanosilicate derivative of the NU-1 framework zeolites (TS-NU-1)”, *Zeolites*, 18, (1997), p.361-367.
4. C. K. Yip, G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cem. Concr. Res.*, 35, (2005), p. 1688-1697.
5. S. Alonso, A. Palomo “Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio”, *Mater. Lett.*, 47, (2001), p. 55-62.
6. S. Alonso, A. Palomo “Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures”, *Cem. Concr. Res.*, 31, (2001), p. 25-30.
7. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, G. Kovalchuk, L. M. Ordoñez, M. C. Naranjo “Opoc-fly ash cementitious systems: study of gel binders produced during alkaline hydration”, *J. Mater. Sci.*, 42, (2007), p. 2958-2966.
8. A. R. Brough, A. Katz, G. K. Sun, L. J. Struble, R. J. Kirkpatrick, J. F. Young “Adiabatically cured, alkali-activated cement-based wasteforms containing high levels of fly ash”, *Cem. Con. Res.*, 31, (2001), p. 1437-1447.

9. A. Figueiredo Costa, J. M. M. Ferreira, E. Falabella Sousa-Aguiar “Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Síntesis de zeolitas”, Ed. J. García Martínez, J. Pérez Pariente, 2, Universidad de Alicante, España (2002).
10. C. T. G. Knight “Are zeolite secondary building units really red herrings?”, *Zeolites*, 10, (1990), p. 140-144.
11. S. L. Burkett, M. E. Davis “Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR”, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), p. 4647-4653.
12. S. C. Laha, R. Kumar “Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-CMC-41 and their catalytic properties in oxidation reactions”, *Micro and Mesoporous Mat.*, 53, (2002), p. 163-177.
13. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure”, *Micro. and Mesoporous Mat.*, 86, (2005), p. 207-214.
14. L. Wang, Y. Shao, J. Zhang, M. Anpo “Synthesis of MCM-48 mesoporous sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions”, *Micro. and Mesoporous Mat.*, 95, (2006), p. 17-25.
15. C. S. Babu, C. Lim “Theory of ionic hydration: insights from molecular dynamics simulations and experiment”, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), p. 7958-7968.
16. R. Wang, D. Zhang, C. Liu “Theoretical study of silicon-oxygen-sulfur oligomers  $(\text{SiOS})_n$  ( $n = 1-6$ )”, *Chemical Physics Letters*, 404, (2005), p. 237-243.
17. T. Krüger “An ab initio study of the silicon-oxygen-sulfur oligomers  $(\text{SiOS})_n$  ( $n \leq 6$ )”, *J. Phys. Chem. A*, 107, (2003), p. 6259-6263.
18. K. Nakamoto “Infrared spectra of inorganic and coordination compounds”, Ed. Wiley, New York, USA, (1963).
19. “Mineralspektren”, Ed. Akademie-Verlag, Berlin, Germany, (1962).

20. J. A. Gadsden “Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds”, Ed. Butterworths, London, England, (1975).
21. W. Mozgawa, M. Sitarz “Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures”, J. Mol. Struct., 614, (2002), p. 273-279.
22. G. Engelhardt, D. Michel “High resolution solid state NMR of silicates and zeolite”, Ed. Wiley, London, England, (1987).
23. J. Klinowski “Nuclear magnetic resonance studies of zeolites”, Progress in NMR Spectroscopy, 16, (1984), p. 237-309.
24. G. Engelhardt, S. Luger, J.Ch. Buhl, J. Felsche, “<sup>29</sup>Si MAS NMR of aluminosilicate sodalites: Correlations between chemical shifts and structure parameters”, Zeolites, 9, (1989), p. 182-186.
25. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak and G. Engelhardt, “Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy”, J. Am. Chem. Soc., 103, (1981), p. 4992-4996.
26. P.S. Neuhoff, J.F. Stebbins, D.K. Bird “Si-Al disorder and solid solutions in analcime, chabazite, and wairakite”, American Mineralogist, 88, (2003), 410-423.
27. H. Eckert, J. H. Kennedy, A. Pradel, M. Ribes “Structural transformation of thiosilicate glasses: <sup>29</sup>Si MAS-NMR evidence for edge-sharing in the system Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>”, J. Non-Crystalline Solids, 113, (1989), p. 287-293.
28. K. Hirai, M. Tatsumisago, M. Takahashi, T. Minami “<sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P MAS-NMR spectra of Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> rapidly quenched glasses”, J. Am. Ceram. Soc., 79, (1996), p. 349-352.
29. M. Tatsumisago, H. Yamashita, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami “Preparation and structure of amorphous solid electrolytes based on lithium sulfide”, J. Non-Crystalline Solids, 274, (2000), p. 30-38.

30. T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago “Preparation and characterization of lithium ion-conducting oxysulfide glasses”, *Solid State Ionics*, 136-137, (2000), p. 1015-1023.
31. A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami “Crystallization process of lithium oxysulfide glasses”, *J. Non-Crystalline Solids*, 276, (2000), p. 27-34.
32. M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy”, *Cem. Concr. Res.*, 34, (2004), p. 857-868.
33. J. Skibsted, E. Henderson, H. J. Jakobsen “Characterization of calcium aluminate phases in cements by  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy”, *Inorg. Chem.*, 32, (1993), p. 1013-1027.
34. S. M. Martin, J. A. Sills “ $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR studies of  $\text{Li}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{S}_3 + \text{SiS}_2$  glasses”, *J. Non-Crystalline Solids*, 135, (1991), p. 171-181.
35. G. Johansson “On the crystal structure of some basic aluminium salts”, *Acta Chemica Scandinavica*, 14, (1960), p. 771-773.
36. G. Johansson “The crystal structure of  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Chemica Scandinavica*, 16, (1962), p. 403-420.
37. G. Johansson, G. Lundgren, L. G. Sillén, R. Söderquist “On the crystal structure of a basic aluminium sulphate and corresponding selenate”, *Acta Chemica Scandinavica*, 14, (1960), p. 769-771.

### V.5. ANEXO

**Tabla 1. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución N en presencia de sulfato sódico.**

		<b>-78/ -80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ -89</b>	<b>-93/ -95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>	<b>-120</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-78.5</b>	<b>-83.4</b>	<b>-88.3</b>	<b>-93.5</b>	<b>-98.9</b>	<b>-103.6</b>	<b>-108.1</b>	<b>-113.5</b>	<b>-119.8</b>
	Anchura	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34	5.34
	Integral (%)	3.18	8.61	23.21	18.88	17.97	12.04	9.08	4.95	2.09
<b>7d</b>	Pos. (ppm)	<b>-79.2</b>	<b>-84.9</b>	<b>-88.5</b>	<b>-93.4</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.1</b>	<b>-109.4</b>	<b>-114.7</b>	
	Anchura	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	4.03	
	Integral (%)	5.30	8.10	16.28	19.53	27.04	16.31	6.26	1.17	
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.1</b>	<b>-88.0</b>	<b>-93.1</b>	<b>-98.6</b>	<b>-104.1</b>	<b>-109.1</b>	<b>-114.2</b>	
	Anchura		4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	4.33	
	Integral (%)		4.52	15.11	18.87	29.23	18.57	9.21	4.49	
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.3</b>	<b>-88.2</b>	<b>-93.2</b>	<b>-98.6</b>	<b>-104.0</b>	<b>-109.4</b>	<b>-115.1</b>	
	Anchura		4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	
	Integral (%)		6.06	15.81	20.52	27.31	18.41	7.78	4.11	

**Tabla 2. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W15 (52,06% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		<b>-78/ 80</b>	<b>-84</b>	<b>-88/ 89</b>	<b>-93/ 95</b>	<b>-99/ -100</b>	<b>-104</b>	<b>-108</b>	<b>-114</b>
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-77.9</b>	<b>-83.8</b>	<b>-88.4</b>	<b>-93.5</b>	<b>-99.0</b>	<b>-104.3</b>	<b>-109.4</b>	<b>-115.0</b>
	Anchura	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92
	Integral (%)	2.80	6.72	18.99	18.93	21.65	15.57	10.06	5.28
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	<b>-81.3</b>	<b>-85.6</b>	<b>-88.8</b>	<b>-93.4</b>	<b>-98.7</b>	<b>-104.1</b>	<b>-109.1</b>	<b>-114.4</b>
	Anchura	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22
	Integral (%)	2.04	4.58	11.48	19.35	28.28	19.27	9.88	5.11
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	<b>-81.5</b>	<b>-85.8</b>	<b>-88.8</b>	<b>-93.2</b>	<b>-98.4</b>	<b>-103.7</b>	<b>-108.7</b>	
	Anchura	3.78	3.78	3.78	3.78	3.78	3.78	3.78	
	Integral (%)	5.48	7.41	11.93	21.47	30.51	17.70	5.49	

**Tabla 3. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución del W50 (55,80% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		-78/ -80	-84	-88/ -89	-93/ -95	-99/ -100	-104	-108	-114	-120
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-82.8</b>		<b>-88.3</b>	<b>-93.8</b>	<b>-99.9</b>	<b>-105.5</b>	<b>-111.9</b>	<b>-118.5</b>	<b>-126.3</b>
	Anchura	7.96		7.96	7.96	7.96	7.96	7.96	7.96	7.96
	Integral (%)	4.05		18.75	22.83	16.93	15.98	12.18	6.50	2.78
<b>28d</b>	Pos. (ppm)	<b>-79.7</b>		<b>-87.6</b>	<b>-93.2</b>	<b>-99.1</b>	<b>-104.3</b>	<b>-110.7</b>	<b>-118.0</b>	<b>-125.5</b>
	Anchura	8.52		8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52
	Integral (%)	2.31		19.69	22.50	24.20	14.64	10.12	2.78	3.76
<b>180d</b>	Pos. (ppm)	<b>-78.8</b>	<b>-84.6</b>	<b>-89.1</b>	<b>-93.0</b>	<b>-98.3</b>	<b>-104.4</b>	<b>-110.8</b>		
	Anchura	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21	6.21		
	Integral (%)	5.53	10.06	13.52	22.29	29.09	14.12	5.39		

**Tabla 4. Resultados de la deconvolución del espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la ceniza volante activada con la disolución W84 (59,51% de  $\text{SiO}_2$ .)**

		-78/ -80	-84	-88/ -89	-93/ -95	-99/ -100	-104	-108	-114
<b>8h</b>	Pos. (ppm)	<b>-77.9</b>	<b>-83.5</b>	<b>-88.9</b>	<b>-94.4</b>	<b>-99.6</b>	<b>-104.6</b>	<b>-111.4</b>	<b>-120.2</b>
	Anchura	7.93	7.93	7.93	7.93	7.93	7.93	7.93	7.93
	Integral (%)	1.92	6.48	20.65	24.03	18.59	16.70	9.49	2.13
<b>28d</b>	Pos. (ppm)		<b>-83.9</b>	<b>-89.4</b>	<b>-93.7</b>	<b>-98.0</b>	<b>-103.0</b>	<b>-108.8</b>	<b>-116.8</b>
	Anchura		6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
	Integral (%)		7.30	15.63	18.14	24.89	17.18	11.30	5.57
<b>180d</b>	Pos. (ppm)		<b>-85.1</b>	<b>-90.0</b>	<b>-94.8</b>	<b>-100.0</b>	<b>-105.4</b>	<b>-110.9</b>	<b>-117.3</b>
	Anchura		4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77
	Integral (%)		5.96	9.61	20.71	28.22	20.49	9.80	5.21

**Tabla 5. Evolución con el tiempo de las intensidades de las unidades ricas en aluminio ( $\text{Q}^4(4\text{Al})+\text{Q}^4(3\text{Al})$ ) y de las intensidades de las unidades ricas en silicio ( $\text{Q}^4(2\text{Al})+\text{Q}^4(1\text{Al})$ ) obtenidas de los espectros de MAS NMR del  $^{29}\text{Si}$  de los diferentes sistemas de trabajo en presencia de sulfato sódico.**

$\text{Q}^4(\text{nAl})$	N		W15		W50		W84	
	4+3	2+1	4+3	2+1	4+3	2+1	4+3	2+1
<b>8h</b>	42.09	30.01	37.92	37.22	41.58	32.91	44.68	35.29
<b>7d</b>	35.81	43.35						
<b>28d</b>	33.98	47.80	30.83	47.55	42.19	38.84	33.77	42.07
<b>180d</b>	36.33	45.72	33.40	48.21	35.81	43.21	30.32	48.71

## **VI. FUTURO DESARROLLO TECNOLÓGICO**

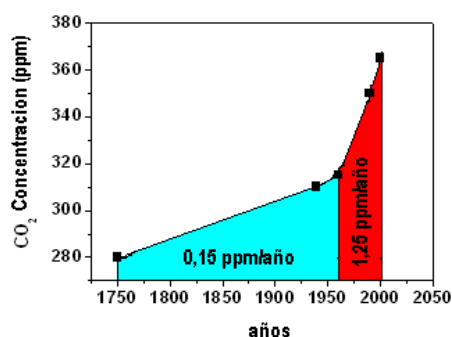




## VI.1. INTRODUCCIÓN

El siglo XXI se está empezando a erigir como el siglo del medioambiente. La sociedad está adquiriendo conciencia de la gravedad de los problemas a los que habremos de enfrentarnos en un futuro no muy lejano como consecuencia de un desarrollo desequilibrado en lo geográfico y no siempre bien orientado en su vertiente tecnológica. Probablemente la gestión del agua y la contaminación del aire (en términos de concentración de CO<sub>2</sub>) sean los aspectos a abordar con mayor urgencia por sus inminentes consecuencias y su trascendencia social.

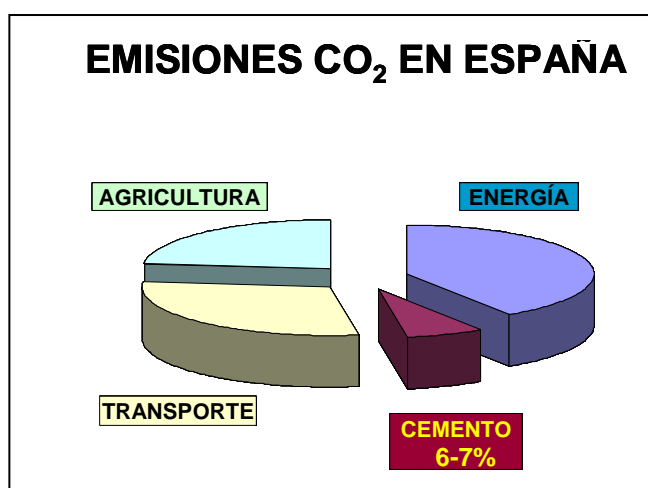
En relación a las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera conviene resaltar que los niveles de este gas en el aire que respiramos estaban en torno a las 280 ppm al comienzo de la revolución industrial, a mediados del siglo XVIII. En el momento de estallar la segunda guerra mundial, 200 años después, la concentración de CO<sub>2</sub> había alcanzado las 310 ppm; es decir se había incrementado a un ritmo de 0,15 ppm/año. Sin embargo desde 1960 hasta el año 2000 el crecimiento de los niveles de CO<sub>2</sub> se ha acelerado desmesuradamente: ha pasado de 315 ppm en 1960 a 365 ppm en el 2000 (1,25 ppm/año) (ver Figura VI.1.1.). Hoy día casi nadie pone en duda que todos estos datos están estrechamente relacionados con el cambio climático que estamos viviendo.



**Figura VI.1.1.** Emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera desde la revolución industrial hasta el año 2000.

En el año 2005, el consumo de cemento en España se situó en 50,4 millones de toneladas, es decir 1.170 Kg. de cemento por habitante. Tras España, el segundo lugar de Europa lo ocupó Italia, con un consumo total de 46,8 millones de toneladas (803 Kg. per cápita) y el tercer lugar fue para Alemania, con 26,2 millones de toneladas de consumo total (316 Kg. por habitante). La inversión sostenida en infraestructuras y edificación ha consolidado a España como el primer país productor y consumidor de cemento en la Europa de los 25 y a las empresas españolas como garantes del esfuerzo necesario para mantener el cumplimiento de los compromisos de abastecimiento para sus clientes, pese al continuo crecimiento de la demanda. Al cierre del ejercicio 2006, el consumo de cemento se situaba en torno a los 51-52 millones de toneladas, lo que colocaba a España en la segunda posición mundial (tras Estados Unidos) en importaciones de cemento.

Con esta arrolladora actividad productiva el sector cementero español contribuye a la emisión anual de más de 45 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Aproximadamente el 6-7% del total de las emisiones que se producen en nuestro país. En la Figura VI.1.2. se muestra más detalladamente las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera que aportan los diferentes sectores. Pero si estos números se analizan a nivel global entonces la gravedad del problema se percibe en su verdadera dimensión.



**Figura VI.1.2.** Porcentajes de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera que aportan diferentes sectores.

Hoy día las empresas cementeras del planeta están produciendo cerca de 2.000 millones de toneladas/año de material, lo que significa la emisión a la atmósfera de casi 2.000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>. Y se prevé que a este ritmo, hacia el año 2025 las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera procedentes de la industria cementera podrían alcanzar los 3.500 millones de toneladas/año, que es más o menos la cantidad total que se emite hoy día en Europa (incluyendo transporte, industria de la energía, etc.).

Naturalmente la comunidad internacional ya empezó hace tiempo a estudiar la forma de abordar estos problemas a nivel global. En las “cumbres” internacionales sobre medioambiente celebradas en Río de Janeiro (1992) y Kioto (1997), se establecieron las primeras pautas a seguir en términos de reducción de emisiones gaseosas a la atmósfera. Los compromisos alcanzados incluían rebajar las emisiones globales de CO<sub>2</sub> en un 5%, para los años 2008–2012 (respecto de los niveles de emisión de 1990), pero los problemas surgidos con posterioridad para cumplir los acuerdos han puesto de relieve las dificultades existentes para mantener los equilibrios deseables en torno al medioambiente.

Ante esta situación, y particularizando en el caso del cemento, la comunidad científica internacional lleva años trabajando para desarrollar nuevos materiales que no sólo contribuyan a frenar el acelerado crecimiento de la producción de Pórtland (y de sus emisiones asociadas de dióxido de carbono) sino que aporten “aire fresco” a un sector de la construcción tradicionalmente anclado en tecnologías de escaso valor añadido.

Es en este marco en el que hay que situar a los denominados cementos alcalinos y sus más recientes derivaciones: las cenizas volantes activadas alcalinamente (cenizas procedentes de las centrales térmicas). En términos simples el material fresco se describe como una mezcla de ceniza y una disolución alcalina. Dicha mezcla tiene capacidad para fraguar y endurecer como si de un cemento Pórtland se tratase.

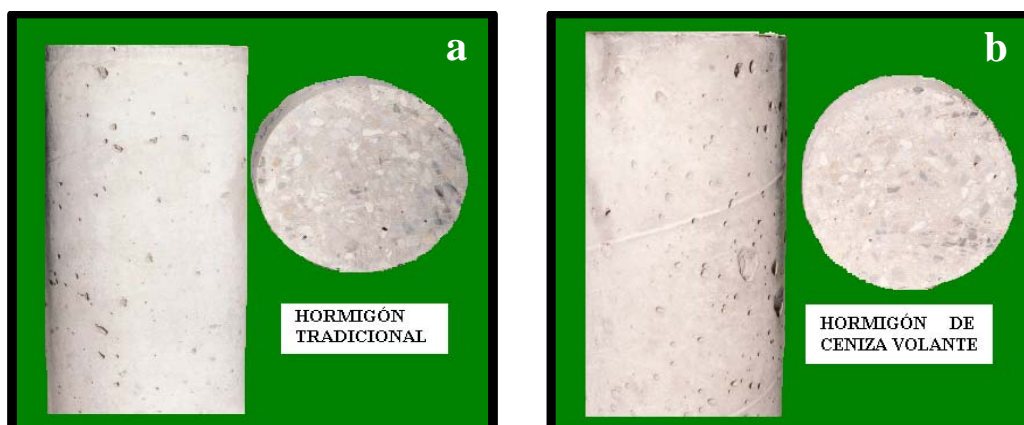
## **VI.2. HORMIGONES DE CENIZA VOLANTE ACTIVADOS ALCALINAMENTE**

Si bien es cierto que el objetivo fundamental que llevó a los investigadores a desarrollar este nuevo tipo de materiales tenía una muy fuerte carga medioambiental, no es menos cierto que desde el punto de vista de la aplicación se está empezando a vislumbrar un material con un potencial tecnológico extraordinario: Las cenizas activadas alcalinamente tienen una muy interesante capacidad de desarrollo mecánico (50-60 MPa en 8-10 horas), una extraordinaria adherencia con los aceros de refuerzo, es resistente al ataque ácido, apenas sufre retracción por secado, no es susceptible de generar reacción árido-álcali, tiene un excepcional comportamiento frente a las altas temperaturas, tiene ciertas propiedades para adsorber elementos volátiles y tiene una elevada capacidad para fijar elementos tóxicos y peligrosos [1-3]. Mucho de este potencial está aún por desarrollar.

En cualquier caso, desde el liderazgo del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” ya se han llevado a cabo algunas experiencias industriales en torno a este material. Los estudios realizados hasta el momento sobre morteros y/o hormigones fabricados con ceniza volante activada alcalinamente (exentos de cemento Pórtland) no sólo han dado lugar a resultados muy prometedores, también han puesto de manifiesto el interés de estos materiales en algunos sectores concretos de la industria de la construcción y de forma muy especial en la industria de los prefabricados de hormigón.

Físicamente hablando los morteros y hormigones de cemento Pórtland en estado fresco [4] y los morteros y hormigones de cenizas volantes activadas no presentan grandes diferencias aparentes, aunque si existen ciertas variaciones básicas en el concepto de dosificación tanto en mortero como en hormigón. En la Figura VI.2.1. se muestra una imagen de sendas probetas de hormigón de Pórtland y de ceniza activada

con álcalis. Como puede observarse, en términos macroscópicos apenas se detectan diferencias entre ambos materiales.



**Figura VI.2.1.** Probetas de hormigón de Pórtland (a) y de ceniza activada con álcalis (b).

El objetivo de este capítulo es demostrar que los resultados de esta tesis doctoral aportan una importante información para las posteriores aplicaciones tecnológicas de este material.

A continuación se presenta un conjunto de datos que describen de forma sencilla una colaboración entablada entre el Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” y Prainsa-Alvisa cuyo objetivo era la aplicación industrial de estos nuevos hormigones en la fabricación de traviesas monobloque pretensadas para el ferrocarril [5-7].

### **VI.3. APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE HORMIGONES DE CENIZA VOLANTE ACTIVADOS ALCALINAMENTE**

Se decidió fabricar traviesas monobloque de ferrocarril con hormigones de ceniza volante activada alcalinamente porque existe una gran demanda nacional de este tipo de durmientes y porque es un elemento tecnológicamente muy difícil de optimizar. Si se es capaz de fabricar traviesas monobloque, cabe esperar que el hormigón fabricado con ceniza volante activada podría ser utilizado para fabricar cualquier otro tipo de elemento de la industria de los prefabricados. Las características más relevantes de las traviesas se explican a continuación con más detalle.

#### **VI.3.1. IMPORTANCIA DEL DURMIENTE MONOBLOQUE**

El durmiente monobloque para vía de ferrocarril es un elemento de hormigón pretensado de dimensiones reducidas (puede englobarse en el término de “prefabricación ligera”) pero de gran importancia económica en el conjunto de la infraestructura del ferrocarril como consecuencia de su masiva utilización. Por lo tanto es un elemento que atrae la atención tanto de las administraciones ferroviarias (cliente, usuario) como de las empresas prefabricadoras (suministrador) que le someten a constantes investigaciones y estudios para optimizar su costo y buen funcionamiento.

Es un elemento pequeño pero no por ello sencillo, ya que está sujeto a unas exigencias de tolerancias dimensionales extraordinariamente pequeñas, y está sometido a condiciones ambientales muy duras (alternancia de humedad-sequedad, altas temperaturas en verano, heladas invernales, etc.) y a solicitaciones importantes bajo la carga de vehículos muy pesados, con acciones dinámicas frecuentes que puedan dar lugar a problemas de fatiga. Todo ello afecta a su integridad y requiere un dimensionamiento correcto con una ejecución y uso de materiales sometidos a controles muy estrictos.

### **VI.3.1.1. Durmientes con armadura adherente fabricados en línea larga**

Prainsa-Alvisa es una empresa que se dedica a la prefabricación ligera y pesada de una gran variedad de productos para Edificación y Obra Pública, entre los que se encuentran los durmientes para vía de ferrocarril (ver Figura V.I.3.1.1.1.).



***Figura VI.3.1.1.1.** Factoría de Prainsa-Alvisa en Selgua (Huesca-España) , empresa fabricante de durmientes de hormigón pretensados con armadura pretesa adherente.*

La instalación en la factoría para la fabricación de los durmientes consta de una serie de moldes múltiples colocados unos a continuación de otros creando una línea o bancada de gran longitud (~ 100 m aproximadamente). En los extremos de esta bancada se disponen los elementos de tensión y anclaje transitorio de la armadura (Figuras VI.3.1.1.2.).

La armadura activa es colocada a lo largo de la pista y tesada en los extremos previamente al hormigonado. Cuando el hormigón alcanza la resistencia suficiente se procede a liberar los anclajes de la armadura, de forma lenta y gradual, introduciéndose de esta manera el esfuerzo del pretensado en los durmientes, en los que la armadura queda anclada por adherencia. No existen vainas, ni conductos alrededor de la armadura, ni piezas especiales de anclaje, ni inyección de lechada. La armadura está formada por cordones tesos, rectos y perfectamente adheridos al hormigón. En los sistemas de línea larga más sofisticados, previamente a la liberación del anclaje de la armadura en los extremos de la pista, se procede al desmoldeo de toda la pista mediante descenso del molde, accionado por un sistema hidráulico.



**Figura VI.3.1.1.2.** *Fábrica de durmientes. Proceso en línea larga.*

La técnica de la fabricación de durmientes pretesos por el método de la línea larga tiene una tradición de cuatro décadas en los países nórdicos y anglosajones (Suecia, E.E.U.U. e Inglaterra), donde se ha conseguido una avalada experiencia de comportamiento real en vía a largo plazo. Los buenos resultados obtenidos impulsaron su expansión en los años 80 a otros países, como es el caso de Austria, Suiza y Holanda, y desde 1995, se utilizan con éxito en la red ferroviaria española, a través de RENFE, como explotación final de las líneas férreas, y del Ministerio de Fomento, como responsable de la construcción de nuevas líneas y renovación de otras existentes.

Los durmientes fabricados por este procedimiento después de más de diez años instalados en vías de la red ferroviaria española, presentan una serie de ventajas específicas, tales como:

a) Asegurar una mejor geometría final de la vía (fundamental para la alta velocidad) y una gran durabilidad debida a la protección de sus armaduras.



b) Garantizar un comportamiento homogéneo y vida útil similar en la vía debido a la fabricación simultánea de un gran número de durmientes.

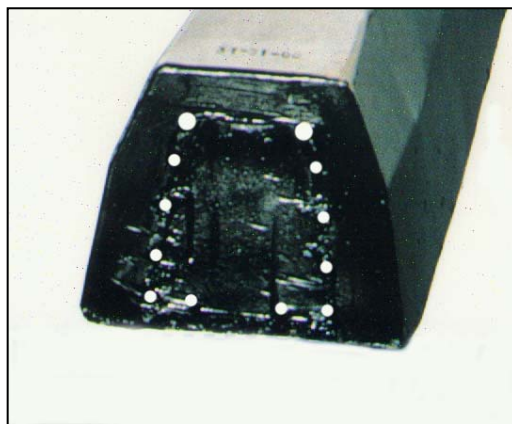
c) Resultar más resistentes a esfuerzos laterales en vía.

d) Cumplir con holgura cuantos ensayos estáticos, de fatiga y dinámicos se puedan previamente exigir.

### **VI.3.1.2. Distribución uniforme de los tendones. Tensiones de introducción del pretensado**

Es conocido que en las zonas de introducción del pretensado aparecen tensiones de tracción originadas por la incurvación de las isostáticas de compresión desde un conjunto de cargas localizadas concentradas en el extremo hasta una distribución plana de tensiones, en una distancia que depende de las cargas y de las dimensiones transversales de la pieza. El control y limitación de estas tracciones es de importancia fundamental puesto que pueden ser origen de fisuras longitudinales que, evidentemente, afectarían negativamente al funcionamiento y durabilidad de la pieza. En el caso de los durmientes con armaduras pretesas el problema se minimiza enormemente, gracias a dos circunstancias:

a) Se diseña una distribución muy uniforme de un número alto de tendones de pequeña potencia cada uno (del orden de 12 unidades) (Figura VI.3.1.2.1.).



*Figura VI.3.1.2.1. Extremo de un durmiente*

b) El anclaje no se materializa de forma concentrada en el extremo en una placa (anclaje, de tipo mecánico) sino mediante una transmisión gradual a lo largo de la longitud de transferencia.

La alta adherencia de las armaduras pretensas, necesaria para la introducción del pretensado en una distancia corta y anclaje de la armadura activa, proporciona un efecto adicional importante en el control, tanto de la apertura de fisuras bajo cargas excepcionales como en el ancho de las fisuras remanentes. Esta ventaja se manifiesta en los durmientes cuando se ven sometidos a esfuerzos excepcionales, no previstos, en casos accidentales (descarrilamiento de vehículos) que ocasionan impactos o fuertes incrementos temporales de las acciones usuales.

Se produce una apertura controlada de la fisura (cuando actúan cargas mayores que las correspondientes al momento de fisuración), debido a la adherencia que ancla la armadura para absorber los incrementos de tracción de la armadura en el interior de la fisura con relación a la armadura del interior del hormigón no fisurado. La longitud en que este anclaje se realiza es menor cuanto mayor es la adherencia, y por lo tanto es menor la apertura de la fisura bajo carga y la deformabilidad del durmiente.

La durabilidad ha sido el principal punto de atención en los últimos años por parte de las administraciones ferroviarias con relación a las características a exigir en estos elementos. Los durmientes con armadura pretesa presentan, en general, un comportamiento magnífico a largo plazo basado en los siguientes aspectos:

a) Excelente respuesta con fisuración muy limitada frente a cargas o situaciones excepcionales, tal como hemos expuesto en el punto anterior.

b) Las bajas tracciones en la zona de introducción del pretensado suponen una barrera para la aparición y propagación de fisuras longitudinales, incluso a la altura de los taladros de fijación.

c) Ausencia de reacción árido-álcali gracias a la utilización de cementos de bajo contenido en álcalis.

d) Armaduras protegidas por hormigón comprimido de alta resistencia, no existiendo taladros ni conductos alrededor de la armadura, inyectados de lechada de cemento, con la consiguiente problemática de todos conocida.

e) El curado y tratamiento térmico se realiza cuando los durmientes se encuentran dentro del molde que posee una inercia térmica importante. De esta forma no se producen variaciones rápidas de temperatura en la superficie del hormigón ni en las fases de calentamiento ni en las de enfriamiento que pudiesen ocasionar microfisuración, sobre todo en las zonas de sujeción.

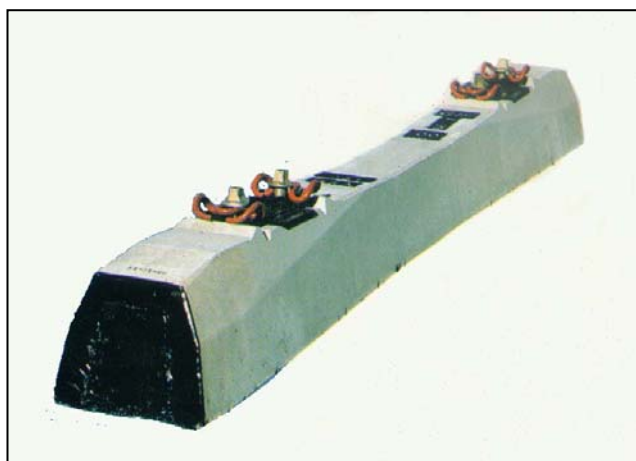
La puesta en tensión en bancada larga supone un doble control: fuerza del gato de tesado y alargamiento, que permite un importante grado de precisión. En particular el control de alargamiento es muy fiable al tratarse de alargamientos del orden de 60 cm. Por otra parte la tensión dentro de los durmientes de una misma línea es constante. Esta uniformidad que afecta a la tensión, posición de la armadura y condiciones de hormigonado, se extiende también a las condiciones de curado al realizarse éste con una instalación fija y distribución uniforme, y control electrónico.

El control de los elementos hidráulicos de la puesta en tensión y alargamiento afectan a un número muy importante de durmientes, por lo que el número muy reducido de operaciones de tesado puede ser objeto de una gran atención. Es evidente que cada vez que se realiza el ensayo de un durmiente estamos de hecho ensayando todos los durmientes de la misma línea que se tesaron simultáneamente y se curaron en las mismas condiciones (siempre que el control del hormigón sea normal, lo cual está cubierto con los ensayos de dosificaciones y resistencias rutinarias y el control de temperaturas de curado automatizado a lo largo de la bancada). Por otra parte, al existir un elevado número de tendones (del orden de 12) diferencias individuales de tensión en torno al 5% son inoperantes en el comportamiento real (ver Figura VI.3.1.2.2.).



***Figura VI.3.1.2.2. Ensayo estático de un durmiente.***

El hormigón del durmiente fragua en el molde donde sufre el proceso de curado hasta alcanzar resistencias del hormigón muy importantes (superiores a 45 MPa en probeta cúbica). Este proceso garantiza que la geometría final del durmiente coincida con la correcta fijada en el molde en el momento del desmoldeado, puesto que se desmoldea a edades muy tempranas, lo que podría suponer riesgo de deformaciones y alteraciones geométricas importantes con un hormigón todavía deformable (Figura VI.3.1.2.3.).



***Figura VI.3.1.2.3. Geometría final del durmiente.***

Las medidas reales, tanto en fábrica como en vía sobre durmientes terminados, confirman la exactitud geométrica con tolerancias muy inferiores a las permitidas en la

normativa vigente. Una de las consecuencias fundamentales del procedimiento es la precisión y regularidad en la zona de sujeción del carril que es determinante en la geometría final de la vía. Este aspecto es de gran importancia en la alta velocidad.

### **VI.3.1.3. Materiales**

Tras un diseño ajustado funcionalmente a los esfuerzos previstos, el tema clave en la fabricación de durmientes con armadura pretesa adherente desde el punto de vista estructural-resistente radica en conseguir el anclaje total de los cordones activos en una distancia muy corta, entre el extremo de la pieza y la sección bajo el carril, en la que se produce el máximo momento flectar positivo. Para ello se precisa conseguir una excelente adherencia entre la armadura y el hormigón. Esta adherencia depende, evidentemente, de las características de los dos materiales implicados: el hormigón y el acero. Por ello es conveniente utilizar como armadura activa cordones de 3 alambres de diámetro 1/4" y de 7 alambres con diámetro 3/8", que presentan una alta relación superficie/sección, y con características superficiales que proporcionan una adherencia mejorada por su limpieza y por su geometría.

En cuanto al hormigón, las características adherentes están en función directa con su resistencia a compresión y a flexotracción. A efectos de sección resistente no se precisa alta resistencia a compresión del hormigón para soportar los momentos flectores de cálculo. Sin embargo se necesita poder anclar el acero con una edad muy joven del hormigón: durante la fabricación, antes de transferir el pretensado, es decir, aproximadamente a las 12 horas del hormigonado. En definitiva se requiere un hormigón de alta resistencia a corto plazo:  $\geq 50$  MPa a 12 horas, con curado térmico a temperatura moderada:  $< 50^{\circ}\text{C}$ . Este hormigón tiene a 28 días una resistencia de 80 a 90 MPa que, aunque no se precisa para resistir los esfuerzos, ofrece una gran compacidad que se traduce en alta durabilidad, a la vez que proporciona un margen muy alto frente a fisuración gracias a su resistencia a flexotracción.

La razón de limitar la temperatura del curado es evitar la formación de etringita retrasada (expansiva y causante de fisuras a largo plazo). Con áridos silícicos debe utilizarse cemento de bajo contenido en álcalis:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}} < 0,7\%$ .

### **VI.3.2. DURMIENTES ELABORADOS CON HORMIGONES DE CENIZA VOLANTE ACTIVADOS ALCALINAMENTE SIN OPC**

#### **VI.3.2.1. Ensayo 1**

Para llevar a cabo el primer ensayo real de fabricación de las traviesas monobloque pretensadas con hormigón de ceniza activada se preparó en una pequeña hormigonera (con capacidad de 125 l.) una mezcla homogénea de materiales atendiendo a la siguiente dosificación (por metro cúbico):

CENIZA VOLANTE: Tipo F.....465 Kg.

ARIDO FINO: arena silícea.....825 Kg.

ARIDO GRUESO: agregados silíceos.....1050 Kg.

ACTIVADOR: NaOH.....  $[\text{Na}_2\text{O}] = 8,7\%$

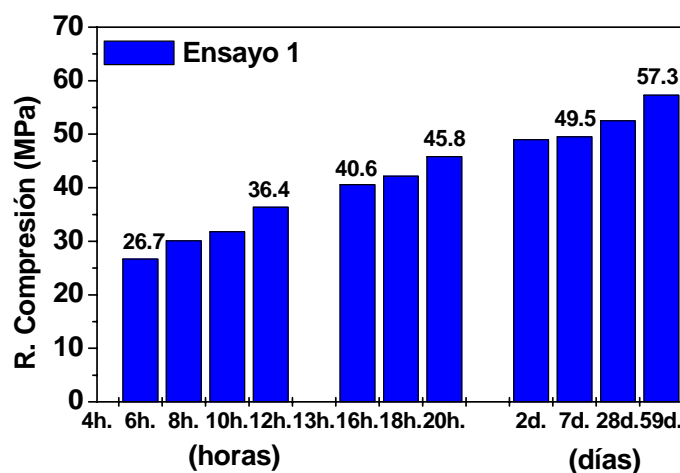
RELACIÓN “DISOLUCIÓN ACTIVADORA / CENIZA” = 0,37

El molde conteniendo el hormigón se mantuvo a una temperatura que osciló entre 85 y 90°C durante 20 horas. Simultáneamente, en la misma cámara de curado, se introdujeron unos moldes cúbicos de 15x15x15 cm, rellenos del mismo material con el que se hizo el durmiente (Figura VI.3.2.1.1.) al objeto de hacer un seguimiento del desarrollo mecánico del hormigón.



***Figura VI.3.2.1.1. Moldes cúbicos de 15x15x15 cm de ceniza volante activada.***

Los resultados de romper las probetas cúbicas a compresión se presentan en la Figura VI.3.2.1.2. (todos los datos que aparecen en dicha figura correspondientes a tiempos superiores a 20 horas pertenecen a muestras que fueron curadas en la cámara a 85°C durante 20 horas pero que posteriormente continuaron el curado a temperatura ambiente).



**Figura VI.3.2.1.2.** Resistencias a compresión del hormigón activado alcalinamente. Ensayo 1.

Se puede observar una rápida ganancia de resistencias mecánicas desde las primeras horas de reacción. Idénticos resultados a los obtenidos en nuestro sistema de ceniza volante activado con la disolución N (8M) (Figura IV.1.1.) donde el material desde edades iniciales (8 horas) presenta un buen comportamiento mecánico, superior a las resistencias mecánicas que desarrollan los cementos Pórtland comunes a los 2 y 7 días [8].

Los resultados del ensayo de rotura de la traviesa fabricada con ceniza volante activada alcalinamente con carga estática se presentan en la Tabla VI.3.2.1.1.. Dicho ensayo consiste en aplicar una carga estática sobre la sección a estudiar con el fin de determinar la carga que produce la aparición de las primeras fisuras; la carga que produce la fisura remanente de una anchura determinada (0,05 y 0,10 mm) y la carga de rotura. Los valores mínimos exigidos por RENFE son que la primera fisura aparezca a

13 Tm y la rotura a 28,6 Tm, como puede observarse la traviesa de hormigón alcalino cumple dichos requisitos.

**Tabla VI.3.2.1.1. Ensayo estático de traviesas (ensayo 1).**

<b>Ensayo 1</b>		
<b>Toneladas</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Fisura remanente (mm)</b>
31,30	5 min.	0,000
36,31	5 min.	0,000
41,32	5 min.	0,002
46,32	1 min.	Rotura
Deslizan cables		

### **VI.3.2.2. Ensayo 2**

El segundo ensayo de fabricación de traviesas con hormigón de ceniza activada tenía como objetivo mejorar las propiedades de desarrollo mecánico del material elaborado durante el primer ensayo, para lo cual se incidió fundamentalmente en la modificación del activador alcalino utilizado, en concreto se añadió un determinado porcentaje de sílice soluble con el objetivo de incrementar las resistencias mecánicas.

A continuación se presenta la dosificación de los materiales (dosificación expresada por metro cúbico de hormigón) con los cuales se elaboró el hormigón alcalino de la 2ª prueba.

CENIZA VOLANTE: Tipo F.....465 Kg.

ARIDO FINO: arena silícea.....825 Kg.

ARIDO GRUESO: agregados silíceos.....1050 Kg.

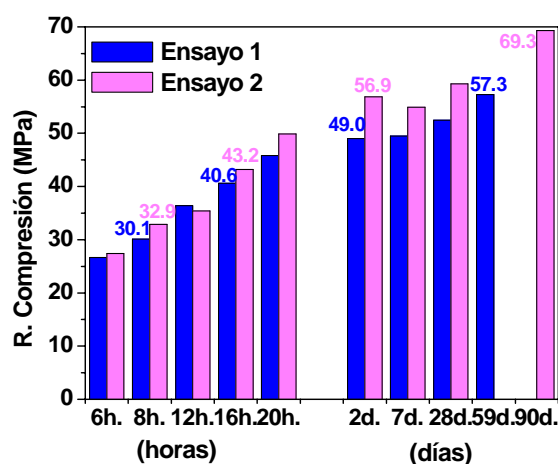
ACTIVADOR: {NaOH + silicato sódico}.....  $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0,15$   
equivalente a la disolución **W15** (módulo  $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0,19$ ).

RELACIÓN “DISOLUCIÓN ACTIVADORA / CENIZA” = 0,50



En este segundo ensayo el molde conteniendo el hormigón de la traviesa se mantuvo en la cámara de curado a una temperatura muy próxima a los 95°C durante 20 horas. De igual forma a como se hizo en el primer ensayo, en la misma cámara de curado, se introdujeron unos moldes cúbicos de 15x15x15 cm, rellenos del mismo material con el que se hizo el durmiente al objeto de hacer el seguimiento mecánico del hormigón en función del tiempo.

Los resultados de romper las probetas cúbicas a compresión se presentan en la Figura VI.3.2.2.1. (todos los datos que aparecen en dicha figura correspondientes a tiempos superiores a 20 horas pertenecen a muestras que fueron curadas a 95°C durante 20 horas pero que posteriormente continuaron el curado a temperatura ambiente). En dicha figura, además se comparan los resultados obtenidos con los del ensayo anterior (ensayo 1).



**Figura VI.3.2.2.1.** Resistencias a compresión del hormigón activado alcalinamente. Comparación entre los ensayos 1 y 2.

Como se observa en la Figura VI.3.2.2.1. la presencia de sílice soluble incrementa los valores de resistencias mecánicas a compresión sobre todo a edades iniciales (hecho que coincide con los datos descritos y discutidos en el capítulo IV). No obstante, la presencia de sílice soluble incrementa la plasticidad del hormigón, lo cual afectó negativamente a su trabajabilidad.

En cuanto a las traviesas, en la Tabla VI.3.2.2.1. se dan los datos correspondientes al ensayo de rotura con carga estática. De nuevo los resultados obtenidos cumplen con los valores exigidos por RENFE.

**Tabla VI.3.2.2.1. Ensayo estático de traviesas (ensayo 2).**

<b>Ensayo 2</b>		
<b>Toneladas</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Fisura remanente (mm)</b>
37,56	5 min.	0,000
42,57	5 min.	0,003
47,58	5 min.	0,010
52,58	5 min.	0,020
59,47	10 min.	Rotura
Un cable roto		

Si se compara estos resultados con los de la tabla anterior, se observa que la presencia de sílice soluble hace que los valores de carga de rotura de las traviesas sean superiores.

### **VI.3.2.3. Ensayo 3**

Finalmente el tercer y último ensayo de fabricación de traviesas con hormigón de ceniza activada fue diseñado con el objetivo de optimizar las dosificaciones del hormigón alcalino (en relación con las dosificaciones de las dos primeras pruebas, ya que como se observó en el ensayo 2 aparecieron ciertos problemas de trabajabilidad, asociados a la presencia de sílice soluble) y de optimizar también las condiciones de curado de las traviesas, disminuyendo el tiempo de curado al incrementar la temperatura.

En este sentido, se modificaron una vez más las concentraciones de activador alcalino en el hormigón (se disminuye ligeramente la relación  $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0,15$  de la disolución empleada) y se modificó ligeramente el suministro de vapor de agua

durante el periodo de calefacción de manera que las traviesas se mantuvieron a una temperatura entre 110 y 115°C durante 10 horas (tiempo y temperatura son dos variables inversamente relacionadas entre sí en lo que se refiere a su efecto sobre la evolución mecánica resistente del material: a mayor temperatura, menor tiempo de curado para alcanzar valores similares de resistencias mecánicas y viceversa [9]).

El hormigón con el que se trabajó en esta 3ª prueba estaba constituido de una mezcla íntima de materiales cuya dosificación (expresada por metro cúbico de hormigón) fue la siguiente:

CENIZA VOLANTE: Tipo F.....465 Kg.

ARIDO FINO: arena silícea.....825 Kg.

ARIDO GRUESO: agregados silíceos.....1050 Kg.

ACTIVADOR: {NaOH + silicato sódico}.....  $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0,11$

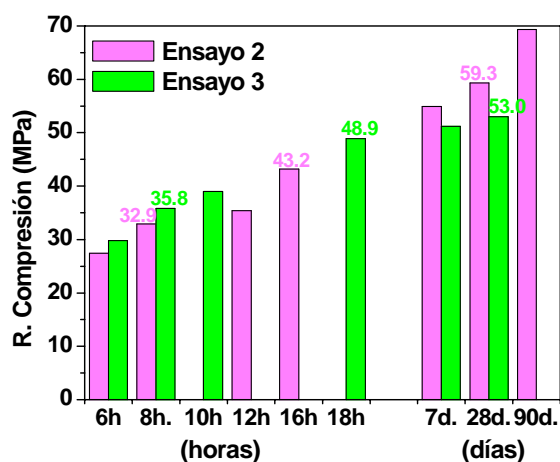
RELACIÓN “DISOLUCIÓN ACTIVADORA / CENIZA” = 0,52

También en este tercer ensayo se introdujeron unos moldes cúbicos de 15x15x15 cm, conteniendo el mismo material con el que se hizo el durmiente para el seguimiento mecánico del hormigón en función del tiempo.

Los resultados de la rotura de las probetas cúbicas a compresión se presentan en la Figura VI.3.2.3.1. (todos los datos que aparecen en dicha figura correspondientes a tiempos superiores a 10 horas pertenecen a muestras que fueron curadas a 115°C durante 10 horas pero que posteriormente continuaron el curado a temperatura ambiente). En dicha figura, además se comparan los resultados obtenidos con los del ensayo anterior (ensayo 2).

Esta figura muestra que las resistencias mecánicas del ensayo 3 a las primeras horas de reacción son mayores que las obtenidas en el ensayo 2, para luego irse igualando a lo largo del tiempo. Esto se debe a dos factores, una mayor temperatura de curado favorece el desarrollo de resistencias mecánicas iniciales, lo cual permite acortar sensiblemente los tiempos de producción y de puesta en servicio y la presencia de sílice soluble incrementa los valores de resistencias si se comparan con los del ensayo 1. No

obstante, el porcentaje de sílice añadido no debe ser muy elevado ya que ello repercute en la trabajabilidad del hormigón en estado fresco como ocurrió en el ensayo 2.



**Figura VI.3.2.3.1.** Resistencias a compresión de los hormigones de ceniza volante activados alcalinamente. Comparación entre los ensayos 2 y 3.

En cuanto a las traviesas, en la Tabla VI.3.2.3.1. se dan los datos correspondientes al ensayo de rotura con carga estática, también cumplen los valores establecidos por RENFE.

**Tabla VI.3.2.3.1.** Ensayo estático de traviesas (ensayo 3).

Ensayo 1		
Toneladas	Tiempo	Fisura remanente (mm)
30,99	5 min.	0,000
36,00	5 min.	0,014
41,00	5 min.	0,028
46,01	5 min.	0,056
51,02	5 min.	Rotura
Deslizan cables		

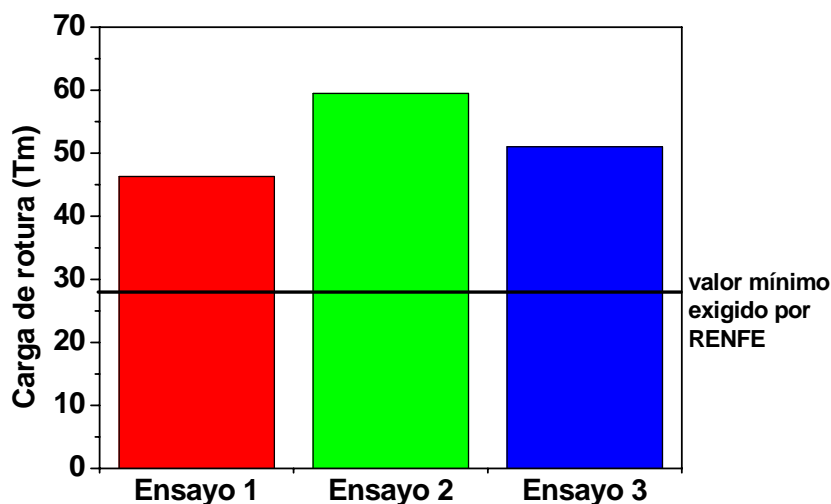
### **VI.4. CONCLUSIONES**

1.- Hay que destacar que tecnológicamente es posible extrapolar a escala industrial los resultados obtenidos en el laboratorio durante el desarrollo de la presente tesis doctoral en torno a la ceniza volante activada alcalinamente.

2.- Esta extrapolación de resultados del laboratorio a la industria no implica grandes modificaciones de proceso, al menos en este caso concreto de las traviesas monobloque de ferrocarril.

3.- Este nuevo material permite diseñar diferentes hormigones con distintos desarrollos mecánicos. En este sentido es muy importante destacar el efecto de la sílice soluble en la disolución activadora. Desde el punto de vista tecnológico la presencia de sílice soluble favorece el incremento de las resistencias mecánicas iniciales del material, pero porcentajes relativamente elevadas de sílice pueden afectar de forma notable a la trabajabilidad del hormigón en estado fresco. Además, en el aspecto económico, el silicato sódico (un material más costoso) encarece el producto final. De todo esto se deduce que optimizar una dosificación adecuada vendrá impuesto por las exigencias técnicas del elemento (que RENFE pide a las traviesas) pero también a las exigencias de trabajabilidad y de economía del material.

4.- En este capítulo se ha tratado de poner de manifiesto la versatilidad de estos materiales: tres dosificaciones diferentes que conducen a desarrollos mecánicos diferentes y sin embargo las tres cumplen los valores exigidos por las normas españolas y europeas. En la Figura VI.4.1. se presentan los valores de carga de rotura de las traviesas en los tres ensayos.



*Figura VI.4.1. Valores de carga de rotura de las traviesas en los tres ensayos.*

Comparando unos resultados con otros se puede concluir que la incorporación de sílice soluble en la disolución activadora hace que los valores a los que se rompen las traviesas sean superiores, sin olvidar que los obtenidos cuando se emplea la disolución de hidróxido de sodio son suficientemente buenos. Sin embargo y dado que la incorporación de una cantidad elevada de sílice soluble afecta negativamente a la trabajabilidad y la compactación del hormigón y consecuentemente sobre las resistencias mecánicas, para este caso particular de hormigones destinados a la fabricación de traviesas de ferrocarril no parece adecuado alcanzar los valores de silicato sódico añadidos a las disoluciones **W50** y **W84**.

### **VI.5. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS**

De la investigación presentada en esta tesis doctoral y de la experiencia adquirida a lo largo de estos años de estudio han surgido una serie de incógnitas, lo que conduce a las siguientes posibles líneas de investigación futuras, tanto líneas de investigación básica como líneas de investigación tecnológica.

#### **➤ Investigación básica**

1.- Estudios nanoestructurales en los primeros momentos de la reacción (desde los primeros minutos hasta las 3 ó 4 horas) de las mismas composiciones estudiadas en esta tesis (gel N-A-S-H), así como de las especies químicas en disolución.

2.- Estudios nanoestructurales de composiciones del gel N-A-S-H diferentes a las investigadas en este trabajo (ie. diferentes relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ , así como otras relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ).

3.- El efecto de otros cationes alcalinos y alcalino-térreos presentes en la disolución activadora: K, Li, Ca, Mg... tanto en los procesos iniciales de disolución de la ceniza volante como en la estructura del gel N-A-S-H formado, o en la cantidad y tipo de zeolitas formadas como productos secundarios.

4.- Estudios cinéticos de formación de fases y estabilidad termodinámica en presencia de otros promotores de la cristalización (nitratos, fosfatos...).

#### **➤ Investigación tecnológica**

1.- Estudios reológicos de pastas cementantes de ceniza volante activada alcalinamente con diferentes contenidos de sílice soluble.

2.-Activación alcalina de nuevas mezclas cementantes (estudios de compatibilidad entre el cemento Pórtland y la ceniza volante).

3.-Estudios físicos-mecánicos, químicos, mineralógicos, micro- y nanoestructurales de estas nuevas mezclas cementantes.



**VI.6. BIBLIOGRAFÍA**

1. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados “Hormigones alcalinos exentos de cemento Pórtland”, Revista Ingeniería de Construcción, 18, 3, (2003).
2. D. Hardjito, S. E. Wallah, B. V. Rangan “Research into engineering properties of geopolymer concrete”, International conference ‘Geopolymer 2002-tur potential into profit’, Melbourne, Australia, (2002).
3. M. Sofi, J.S.J. van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Luckey “Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), Cem. Concr. Res., 37, (2007), p. 521-257.
4. A. M. Neville “Properties of concrete”, Ed. Longman, Essex, England, (1995).
5. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda “Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete”, 8<sup>th</sup> CANMET/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. Las Vegas, USA, Supplementary Volume, p. 545-558, (2004).
6. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda “Pre-stressed monobloc sleepers made of activated fly ash concrete (Part I)”, Concrete and reinforced concrete development trends, Moscow, Russia, p. 48-57, (2005).
7. A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda “Durmientes de vías de ferrocarril hechas de hormigón de ceniza volante activadas con álcalis”, Revista de Ingeniería de Construcción, 22, 2, (2007).
8. J. Calleja Carrete “Prontuario para la utilización de los cementos de las normas UNE y UNE-EN”, Ed. IECA, Madrid, España, (2005).

9. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo “Factores que afectan al desarrollo inicial de resistencias a compresión en hormigones de ceniza volante activados alcalinamente (sin OPC)”, *Mat. Constr.*, 57, (2007), p. 7-22.

## **VII. ARTICULOS**



# Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products

M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez\*

*Eduardo Torroja Institute (CSIC), 28080 Madrid, Spain*

Received 10 November 2004; received in revised form 30 March 2005; accepted 30 March 2005

Available online 10 May 2005

## Abstract

This paper deals with the alkaline activation of fly ashes for the production of a novel cementitious material and with the effect of curing conditions on the nature of the reaction products. Curing procedures favouring carbonation process negatively affects the development of mechanical strength of this new alkaline cement. Carbonation of the system involves its pH modification and consequently the modification of the nature of the reaction products and the kinetics of reactions.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Fly ash; Alkaline cement; Curing; Carbonation

## 1. Introduction

The use of reinforced concrete in construction dates from the late 19th century. In the last 100 plus years, as the construction industry has evolved in keeping with both overall technological development and market demands, Portland cement has become the most profusely used commodity on our planet.

Mass production of concrete and the concomitant mass manufacture of cement have, however, been observed to have a very negative environmental impact (almost 1 tonne of CO<sub>2</sub> is released into the atmosphere for every tonne of cement manufactured). Cement production is, moreover, a very energy-intensive process.

The foregoing problems have been addressed for a number of years from different perspectives, which very schematically, can be grouped in two major lines of action:

- Improvements in the efficiency of Portland cement manufacturing processes.
- Enhancement of certain features of Portland cement by including chemical additives, mineral admixtures, etc. to fresh concrete.

In short, it is clear that enormous efforts were made throughout the 20th century to improve Portland cement concrete technology. At the same time, however, very limited research was conducted on new binders able to provide technical alternatives to conventional cement that could be produced at a fraction of the energy cost and environmental impact.

In this context, the idea of applying alkali activation to fly ash from steam plants, along the lines of previously successful applications of this process with other materials [1–8], was put forward in the Eduardo Torroja Institute [9].

Synoptically, the material proposed to replace Portland cement in concrete for use in construction is a binder prepared by mixing type F fly ash from coal-fired steam power plants with a highly alkaline solution. As this paste sets and hardens under moderate thermal conditions, the resulting precipitate is a gel with cementitious properties.

From the chemical standpoint alkali activation of fly ash is a process that differs widely from Portland cement hydration, but is very similar to the chemistry involved in the synthesis of a large groups of zeolites [10–11]. The main reaction product in the alkali activation of fly ash is an alkaline aluminosilicate gel; that is to say a precursor of certain crystalline zeolite species [10]. This product is structured around tetrahedrally co-ordinated silicon and aluminium, forming a polymer chain in which the Al<sup>3+</sup> ions

\* Corresponding author. Tel.: +34 1 3020440; fax: +34 1 3026047.

E-mail addresses: [palomo@ietcc.csic.es](mailto:palomo@ietcc.csic.es) (A. Palomo), [anafj@ietcc.csic.es](mailto:anafj@ietcc.csic.es) (A. Fernández-Jiménez).

Table 1  
Chemical analysis of ‘CP’ fly ash

	L.O.I	I.R.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Total
%Wt	3.59	0.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	1.07	100

According to UNE 80-215-88 and UNE 80-225-93. L.O.I., loss on ignition; I.R., insoluble residue in HCl (UNE).

replace the Si<sup>4+</sup> ions. The resulting net anionic charge is compensated by the capture of monovalent alkaline cations.

In technological terms, the long experience acquired with Portland cement concrete has revealed the importance of the conditions in which the product is manufactured and laid. The concrete curing process has a substantial impact on the quality and durability of the material: it is during that process that the necessary environmental conditions must be created to keep the concrete moisture content at saturation or near saturation levels and thereby ensure full hydration of the cement (the ongoing hydration reactions in Portland cement are essential to increasing concrete mechanical strength and durability [12–15]).

In the alkali activation of fly ash, the objective pursued in the curing process is to attain conditions that optimise the polymerisation reactions (technologically speaking). The time required for appropriate alkali activation depends, in this case, on ash type and fineness, on the activating solution/fly ash ratio, on temperature, time, and on nature and concentration of the alkali activator [16,17].

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The fly ash used in the present study was a Spanish (‘CP’) fly ash whose chemical composition is shown in Table 1. A very exhaustive characterisation of the fly ash was previously published by the authors [18]. The initial chemical compositions of the activating solutions, in turn, are given in Table 2.

The reagents used to prepare the activators were laboratory grade: both the pellet-form NaOH (98% purity) and the sodium silicate, which had a density of 1.38 g/cc and a composition comprising 8.2% Na<sub>2</sub>O, 27% SiO<sub>2</sub> and 64.8% H<sub>2</sub>O, were supplied by Panreac S.A.

### 2.2. Method

The fly ash was mixed with the different activating solutions (solutions A and B, see Table 2) at a constant ‘solution/ash’ ratio of 0.4. After mixing, the pastes were immediately poured into prismatic moulds measuring 1 × 1 × 6 cm. These were then heated to 85 °C for different lengths of time: 5, 12, and 20 h and 7 days.

The heating conditions were also varied to ascertain whether the curing atmosphere affected the mechanical and mineralogical evolution of the materials. Two alternative curing systems were studied:

method 1: the moulds were placed in air-tight receptacles containing a certain amount of water, which was not, however, in contact with the moulds.

method 2: the moulds were introduced directly into the oven alongside a porcelain capsule containing water.

After the materials were removed from the oven at the specified times, their mineralogical content was characterised by FTIR and XRD. The degree of reaction attained was also determined, using a method described in a preceding paper [19]; ion chromatography was used to determine the soluble sodium content. The sodium was extracted from 3-g samples (previously vacuum-dried to a constant weight) that were placed in a flask with 250 cc of deionised water. The mixture was magnetically stirred for 3 h. Thereafter, the system was filtered and water was added to the filtered solution to a total volume of 500 cc. This was the solution analysed for sodium content.

Finally, the mechanical properties of the different alkali-activated fly ash samples were determined by breaking the prismatic specimens with an Ibertest (Autotest—200/10—SW) compression tester.

## 3. Results

Figs. 1 and 2 shows the diffractograms for all the materials prepared in the study (including the initial ‘CP’ fly ash). All have a small halo in the  $2\theta = 20\text{--}35^\circ$  region, characteristic of amorphous and/or vitreous compounds. In all cases (except in the original ash), the presence of this halo is due, at least in part, to the alkali aluminosilicate gel formed as the primary reaction product in ash activation.

Table 2  
Chemical composition and pH of activating solutions

	Na <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	pH
Solution A: NaOH	7.81	—	92.19	13.93
Solution B: NaOH + waterglass	8.29	1.22	90.49	13.83

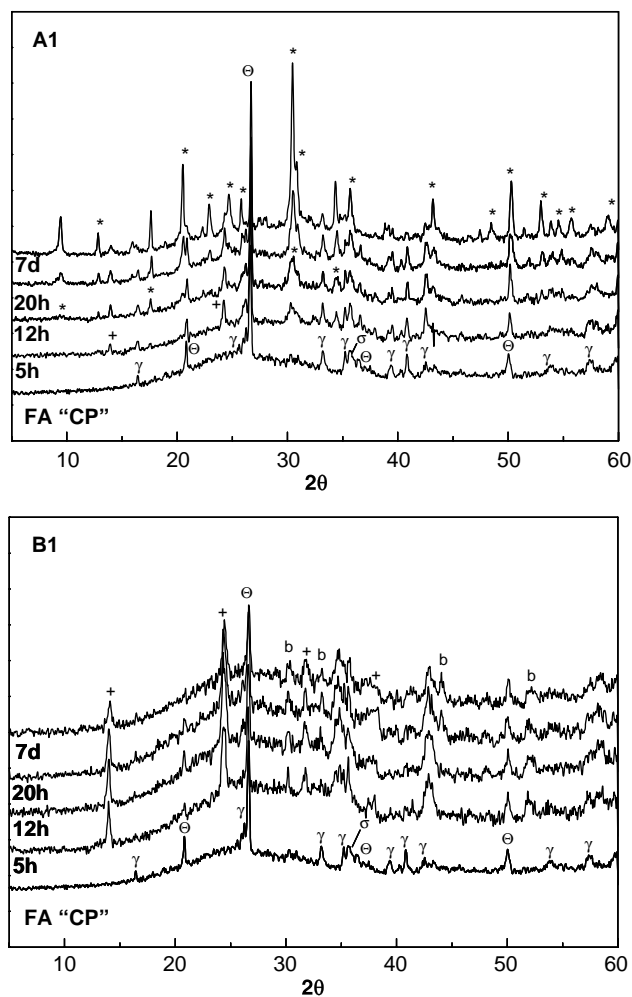


Fig. 1. XRD spectra of alkali-activated fly ash cured in an oven at 85 °C using method 1, for: 5, 12, 20 h and 7 days. (A1) Fly ash activated with solution A; (B1) fly ash activated with solution B. Θ, quartz; γ, mullite; σ, magnetite; +, hydroxysodalite; \*, herschelitte; b, sodium bicarbonate.

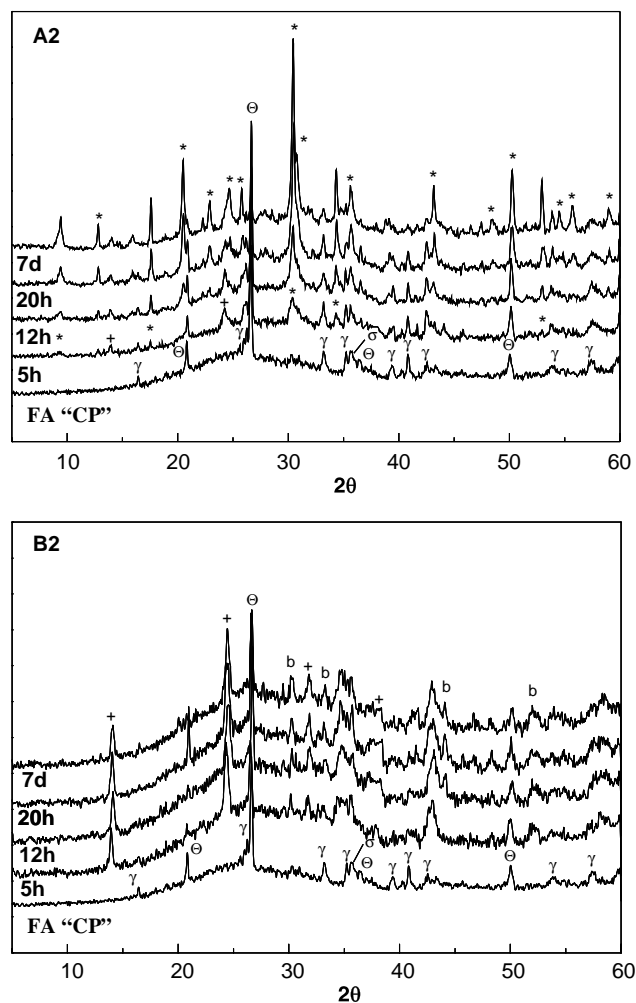


Fig. 2. XRD spectra of alkali-activated fly ash cured in an oven at 85 °C using method 2, for: 5, 12, 20 h and 7 days. (A2) Fly ash activated with solution A and cured; (B2) fly ash activated with solution B and cured using method 2. Θ, quartz; γ, mullite; σ, magnetite; +, hydroxysodalite; \*, herschelitte; b, sodium bicarbonate.

Generally speaking, the results of XRD analysis of the products indicated that quartz, mullite and magnetite were the chief crystalline phases (which were also found in the initial ash and apparently remained unaltered after activation). The other signals detected corresponded to zeolite structures such as hydroxysodalite ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\cdot\text{OH}$ ) and herschelitte ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) or alkaline bicarbonates. The intensity of the bicarbonate signals increased with thermal curing time.

One important conclusion that may be drawn from the observation of the diffractograms in Figs. 1 and 2 is that when sodium bicarbonate is formed then herschelitte is not formed, and vice versa.

The infrared spectra for all the samples studied (including the spectrum for the original ash) are reproduced in Figs. 3 and 4. The most relevant finding in these spectra is the shift observed in the T–O band (T=Si or Al). In the initial ash it appeared at  $1078\text{ cm}^{-1}$ , moving from there to

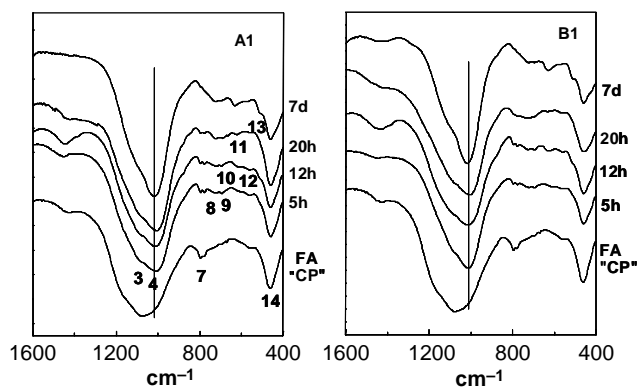


Fig. 3. FTIR spectra of alkali-activated fly ash cured in an oven at 85 °C using method 1, for: 5, 12, 20 h and 7 days. (A1) Fly ash activated with solution A; (B1) fly ash activated with solution B.

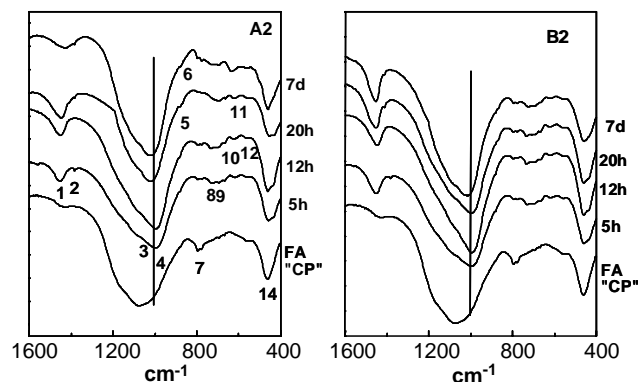


Fig. 4. FTIR spectra of alkali-activated fly ash cured in a oven at 85 °C using method 2, for: 5, 12, 20 h and 7 days. (A2) Fly ash activated with solution A; (B2) fly ash activated with solution B.

lower frequencies as a result of the formation of new reaction products associated with ongoing alkali activation. The shift recorded, to  $998\text{ cm}^{-1}$  (peak 4 in Fig. 3) and  $1013\text{ cm}^{-1}$  (peak 4 in Fig. 4), is indicative of changes in the Si/Al ratio in the chief reaction product.

Tables 3–5 list the band attributions for all the spectra shown in Figs. 3 and 4.

Figs. 5 and 6 show both the changes in the degree of reaction of these materials and their soluble sodium content over time. The curves for the materials cured using method 1 are given in Fig. 5 and the ones for the materials cured using method 2 in Fig. 6.

The curves in Figs. 5 and 6 that refer specifically to degree of reaction over time (C1, D1, C2 and D2) indicate that the materials prepared through the method 1 reacted more fully than the ones prepared using curing method 2. The degree of reaction was likewise observed to increase over time, with a particularly steep rise in the first 20 h. Thereafter and up to the end of the trial after 7 days, the degree of reaction rose very slowly.

Furthermore, the materials prepared using curing method 2 had a higher soluble sodium content which, generally speaking and as expected, declined with time.

Finally, Fig. 7, which gives the mechanical strength curves for the materials studied, shows that whilst all compression strength values increased with reaction time

Table 4  
Bands on the FTIR spectra of the activated fly ash

Band	$\text{cm}^{-1}$	Attribution
1	1450	Sodium bicarbonate band
2	1413	Sodium bicarbonate band
3	1080	Quartz band
4	1008 or 998	Alkaline aluminosilicate gel band (T–O, T = Si or Al)
5	881	Sodium bicarbonate deformation band
6	860	Sodium bicarbonate deformation band
7	796 and 779	Quartz double band
8	730	O–Si–O (zeolite species) bond band
9	696	Quartz band
10	668	O–Si–O (zeolite species) bond band
11	620	O–Si–O (zeolite species) bond band
12	560	Mullite band
13	512	O–Si–O (zeolite species) bond band
14	460	$\text{SiO}_4$ tetrahedron $\nu_4$ (O–Si–O) deformation band

(thermal curing time), the ash activated and cured using method 1 had higher strength values than the ash activated and cured with method 2.

## 4. Discussion

### 4.1. General features of alkali activation of fly ash

The study of the alkali activation of fly ash as a method for synthesising new cementitious materials is gaining relevance in the scientific community. The characterisation of the alkaline aluminosilicate gels that comprise the chief reaction product of type F fly ash activation laid the grounds for a number of hypotheses regarding the mechanisms that govern such reactions, based essentially on currently accepted principles of zeolite chemistry [10]. In this regard, Nurayama et al. [20] established a general model for describing zeolite synthesis. According to these authors, the dissolution of  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  from coal fly ash is followed by the condensation of silicate and aluminate ions and the precipitation of the aluminosilicate gel, with zeolite crystallising after this second phase.

It is generally acknowledged [21–22] that there are two stages in zeolite synthesis mediated by the alkaline attack on aluminosilicate materials: (A) a first nucleation stage in which the initial aluminosilicates are dissolved in the alkaline medium, favouring the formation of zeolite precursors, and (B) a second stage in which the various nuclei reach a critical size and begin to crystallise. When the ultimate purpose of fly ash activation is the synthesis of a cementitious material, however, the experimental conditions required include not only very high alkalinity but also a very low ‘alkaline dissolution/fly ash’ ratio [9]. In this case, therefore, the fly ash activation process may be regarded as being abruptly halted prior to zeolite

Table 3  
Bands on the FTIR spectrum of the original fly ash (before activation)

Band	$\text{cm}^{-1}$	Attribution
4	1078	T–O bond (where T = Si or Al) stretching band
7	796 and 779	Quartz double band
9	693	Quartz band
10	668	O–Si–O bond band
12	555	Mullite band
14	460	$\text{SiO}_4$ tetrahedron $\nu_4$ (O–Si–O) deformation band



Table 5  
T–O bands shift for the A1, B1, A2 and B2 FTIR spectra

A1	cm <sup>-1</sup>	B1	cm <sup>-1</sup>	A2	cm <sup>-1</sup>	B2	cm <sup>-1</sup>
5 h	1008	5 h	1012	5 h	998	5 h	998
12 h	1008	12 h	1012	12 h	998	12 h	998
20 h	1008	20 h	1012	20 h	1007	20 h	998
7d	1016	7d	1016	7d	1007	7d	1007

crystallisation. In other words, a stable ‘zeolite precursor’ forms at ambient conditions within a short reaction time; transformation to a well crystallised zeolite is only expected to take place in the very long term.

#### 4.2. Impact of curing conditions and type of activator on ash activation mechanisms and the reaction products obtained

First of all, the various profiles observed in the diffractograms and IR spectra given in Figs. 1–4 must be correctly interpreted. Specifically, X-ray diffraction patterns show that irrespective of the material studied (original or activated ash), it consists of a series of crystalline phases and one or several vitreous or amorphous phases. Moreover, the shift in the main band on the infrared spectrum for the original ash (located at 1078 cm<sup>-1</sup>) to lower frequencies as the result of the alkaline attack (regardless of the duration of the thermal treatment or alkaline dissolution used) is an indication of the, at least partial, conversion of the vitreous component of the initial ash into the ‘zeolite precursor’ mentioned above. Furthermore, this shift to a lower frequency, initially very abrupt (after only 5 h of thermal curing), subsequently creeps upward (after 20 h and 7 days of curing). This is interpreted as follows: in the very early stages, alkaline activation prompts the dissolution of a substantial fraction of the initial fly ash. As a result, an amorphous, metastable tecto-silicate with an Si/Al ratio of about 1 [23] is formed. After prolonged alkaline activation (24 h, 1 week, etc.) the compound previously formed dissolves, to finally produce a ‘zeolite precursor’ with a

lower Al content (an Si/Al ratio of around 1.85 was deduced from the <sup>29</sup>Si NMR results (10)).

Another important finding that may be deduced from Figs. 1–4 is related to the evolution of the zeolite crystalline phases formed (as by-products) during the reaction. Regardless of the curing procedure followed (method 1 or 2), the alkaline solution used (A or B) or the duration of thermal treatment, the zeolite known as hydroxysodalite is always one of the crystalline phases present. It should nonetheless be noted that the materials obtained with curing method 1 and alkaline dissolution A had a substantially lower hydroxysodalite content than found for all the other cases (see Fig. 1(a)). Another zeolite, namely herschelite, was primarily formed in this particular system.

The nature of the zeolites observed in these systems is, therefore, determined by the experimental conditions: concentration of the ionic species involved, pH of the medium, duration of thermal treatment, etc.

The identification of carbonate phases (essentially sodium bicarbonate) in a number of the samples studied, and especially in all the ones subjected to method 2, is particularly relevant to the interpretation of the results. Irrespective of the duration of thermal treatment (5, 12, 20 h or 7 days) and of the type of alkali activating solution used (A or B), all the spectra in Fig. 4 show an intense band in the 1450 cm<sup>-1</sup> region, characteristic of alkaline carbonates. The presence of such carbonates is likewise obvious in the XRD analyses.

Due to the highly basic nature of the systems studied, there is a strong thermodynamic tendency to reduce the pH (a phenomenon also present in Portland cement systems) by

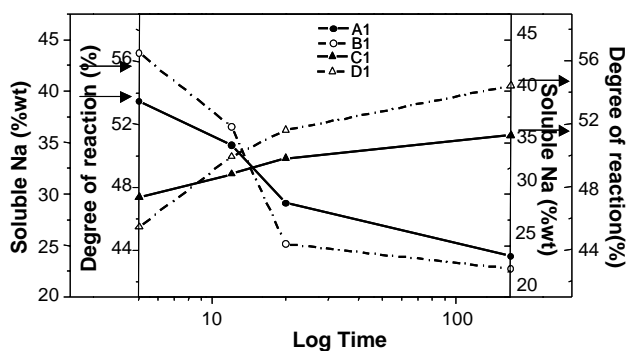


Fig. 5. Degree of reaction and soluble Na over time in materials treated using method 1; (A1) soluble Na in fly ash activated with solution A; (B1) soluble Na in fly ash activated with solution B; (C1) degree of reaction of fly ash activated with solution A; (D1) degree of reaction of fly ash activated with solution B.

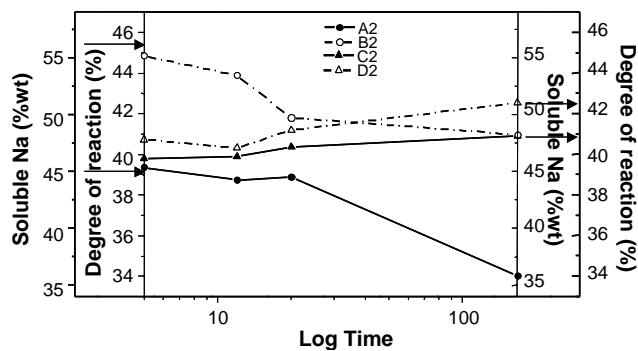


Fig. 6. Degree of reaction and soluble Na over time in materials treated using method 2; (A2) soluble Na in fly ash activated with solution A; (B2) soluble Na in fly ash activated with solution B; (C2) degree of reaction of fly ash activated with solution A; (D2) degree of reaction of fly ash activated with solution B.

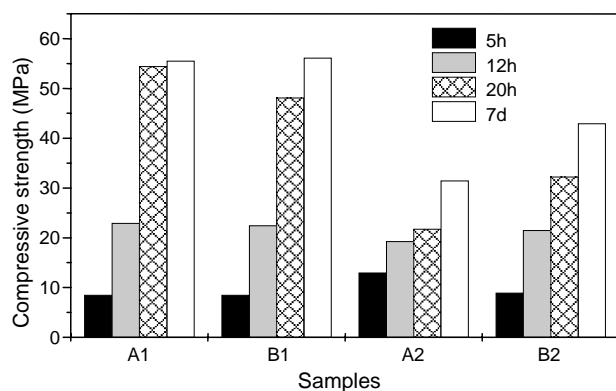


Fig. 7. Compression strength values over time; (A1) fly ash activated with solution A and cured using method 1; (B1) fly ash activated with solution B and cured using method 1; (A2) fly ash activated with solution A and cured using method 2; (B2) fly ash activated with solution B and cured using method 2.

neutralisation with the surrounding medium, hence the carbonation reactions.

During the early stages of the process when the material is in contact with the atmosphere, carbonation occurs very rapidly, but as the material grows more compact it becomes more and more difficult for the  $\text{CO}_2$  to penetrate the matrix; therefore, the neutralisation rate declines substantially. The rate of carbonation has been shown to be highest with relative humidity ranging from 45 to 75% [24]. Under such conditions, the  $\text{CO}_2$  is dissolved in and spreads relatively readily through the material. With relative humidity values of over 80%, the pores become waterlogged and hinder the spread of the gas. If, on the contrary, the atmosphere is overly dry—relative humidity under 25%—the paucity of water available to dissolve the  $\text{CO}_2$  prevents it from entering the system.

As a result of the formation of sodium bicarbonate, the system pH declines, rendering alkali activation less effective, and therefore, substantially reducing the rate of alkaline aluminosilicate gel formation.

The data on degree of reaction and soluble sodium given in Figs. 5 and 6 confirm the foregoing. Hence, the specimens cured using method 1, in which the material is not in direct contact with the atmosphere, reach higher degrees of reaction than the specimens cured using method 2. Moreover, the reaction of part of the sodium present in the system in contact with the atmospheric  $\text{CO}_2$  produces bicarbonates (very soluble species), thereby limiting, at least in part, the amount of this element that can be fixed to form alkaline aluminosilicate. This, in turn, slackens the pace of the activation reaction.

The effect of curing time on these materials is likewise very important. In the specific case of curing method 1, as the thermal treatment time increases, the quantity of reaction product formed also increases (Fig. 5); however, when method 2 is used, the results indicate that at the initial stages the amount of zeolite precursor formed remains

nearly constant (see Fig. 6) whilst at longer durations the percentage of soluble sodium decreases. The conclusion that may be drawn here is that the lowering of pH due to system carbonation reduces the ash activation rate but does not interrupt it altogether.

The mechanical strength curves concur with the rest of the results (Fig. 7). The specimens cured with method 1 developed the greatest strength because alkaline activation progressed furthest in these specimens. In any event, compression strength values rose with reaction time regardless of the curing method used.

In short, all the results show that curing method 2 favours system carbonation, reducing the pH levels, and therefore, the ash activation rate.

Finally, reference must be made to the differences observed in the systems due to the use of different alkaline solutions—A or B—for fly ash activation. When the activating solution includes  $\text{Na}^+$  and soluble  $\text{Si}^{4+}$  alike, both elements are incorporated into the reaction products. The addition of waterglass to the activating solution favours polymerisation of the ionic species present in the system, a fact confirmed by the FTIR results: the reaction product obtained was Si-enriched. This would also explain the development of very high mechanical strength. It should nonetheless be noted that the  $\text{NaOH}$  + waterglass solution must be optimised not only as regards the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio but also with respect to system pH.

When the  $\text{NaOH}$  solution was used to activate the fly ash, the structure of the main reaction product was less polymerised, yet the mechanical strength values obtained for the specimens concerned were still satisfactory, perhaps as a result of the high  $\text{OH}^-$  content maintained in this system throughout the activation process.

## 5. Conclusion

The curing conditions play an important role in the manufacture of alkali activated fly ash cement. If the curing conditions are not suitable, a quick carbonation process can be favoured. In this case, the initial carbonation of the system involves the reduction of the pH levels, and therefore, the ash activation rate and the mechanical strength developments are notably slowed down. This initial carbonation process can be avoided by only controlling the environmental curing regime (high relative humidity).

## Acknowledgements

To the Spanish Directorate General of Scientific Research for funding the project COO-1999-AX-038. To the Regional Government of Madrid for awarding a post-doctoral grant associated with this research. And finally to

J.L. García and A. Gil for their co-operation in preparing the mechanical tests.

## References

- [1] Tailing B, Brandster J. Present state and future of alkali-activated slag concretes. Third international conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete Tondheim 1989. SP 114-74, p. 1519–1546.
- [2] Glukhovskiy VD, Rostovskaja GS, Rumyna GV. High strength slag-alkaline cements. Seventh international congress on the chemistry of cement, Paris. vol. 3 1980 p. V-164–V-168.
- [3] Teoreanu I. The interaction mechanism of blast furnace slag with water. The role of the activating agents. *Il Cemento* 1991;(2):91–7.
- [4] Fernandez-Jimenez A, Puertas F. Influencia de la concentración del activador sobre la cinética del proceso de activación de una escoria de alto horno. *Mater Construct* 1997;246:31–41.
- [5] Palomo A, Glasser FP. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br Ceram Trans J* 1992;91:107–12.
- [6] Alonso S, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Mater Lett* 2001;47:55–62.
- [7] Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 1991;37:1633–56.
- [8] Xu H, Van Deventer JSJ. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Int J Miner Process* 2000;59:247–66.
- [9] Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. Alkali activated fly ashes: a cement for the future. *Cem Concr Res* 1999;29:1323–9.
- [10] Palomo A, Alonso S, Fernández-Jiménez A, Sobrados I, Sanz J. Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products. *J Am Ceram Soc* 2004;87(6):1141–5.
- [11] Querol X, Moreno N, Umaña JC, Alastuey A, Hernandez E, Lopez-Soler A, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int J Coal Geol* 2002;50:413–23.
- [12] Bonavetti V, Donza H, Rahhal V, Irassar E. Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement. *Cem Concr Res* 2000;30:703–8.
- [13] Mannan MA, Basri HB, Zain MFM, Islam MN. Effect of curing conditions on the properties of OPS-concrete. *Building Env* 2002;37:1167–71.
- [14] Neville AM.. 4th ed Properties of concrete. London: Longman; 1995 p. 318–323.
- [15] Ho DWS, Cui QY, Ritchie DJ. Influence of humidity and curing time on the quality of concrete. *Cem Concr Res* 1989;19:457–64.
- [16] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics. Eleventh international congress on the chemistry of cement Durban, South Africa 2003;vol. 3: 1332–40.
- [17] Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo A. Microstructural features of fly ash based cementitious geopolymers. In: Mangabhai R, editor. Cement and concrete science. University of Leeds; 2003.
- [18] Fernández-Jiménez A, Palomo A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel* 2003;82: 2259–65.
- [19] Granizo ML, Alonso S, Blanco-Varela MT, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin. Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J Am Ceram Soc* 2002;85(1):225–31.
- [20] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int J Miner Process* 2002;64:1–17.
- [21] Aiello R, Collola C, Sersale R. Molecular sieves. Advances in chemistry series 101. Washington, DC: American Chemical Society; 1971 p. 102.
- [22] Flanigen EM. Molecular sieves. Advances in chemistry series 121. Washington, DC: American Chemical Society; 1973 p. 119.
- [23] Palomo A, Fernández-Jimenez A, Criado M. Geopolymers: one only chemical basis, some different microstructures. *Mater Construcc* 2004;54(275):77–91.
- [24] Verbeck GJ. Carbonation of hydrated portland cement. *Am Soc Test Mater* 1958;17–36.

# ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS VOLANTES. ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE ACTIVADORES SÓDICOS Y POTÁSICOS

## ALKALI ACTIVATED FLY ASH BINDERS. A COMPARATIVE STUDY BETWEEN SODIUM AND POTASSIUM ACTIVATORS

A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ (\*), A. PALOMO(\*), M. CRIADO(\*)

Recepción/Received: 21-II-05  
Aceptación/Accepted: 14-VII-05

### RESUMEN

Este trabajo muestra el efecto de la naturaleza del activador alcalino en el desarrollo microestructural de sistemas de ceniza volante, activados térmica y alcalinamente. Los componentes alcalinos empleados en esta investigación fueron: NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , silicato sódico y silicato potásico. Los resultados obtenidos confirman que el principal producto de reacción del proceso de activación (a través de los sistemas estudiados) es un gel de aluminosilicato alcalino amorfo con estructura tridimensional ya observada en trabajos previos. Se ha demostrado que el tipo de anión y catión involucrado en la reacción de activación de las cenizas no sólo afecta al desarrollo microestructural de los sistemas sino también a la relación Si/Al del gel prezeolítico. Por ejemplo, en presencia de silicatos solubles el contenido de Si en la estructura final aumenta notablemente ( $\text{Si/Al} = 2,7-3$ ). Sin embargo la presencia de iones carbonato juega un papel diferente: la formación de carbonatos/bicarbonatos de sodio o potasio acidifica el sistema y, por consiguiente, la velocidad de reacción es considerablemente menor. Finalmente, es evidente que, cuando todas las condiciones experimentales son iguales, el sodio tiene una capacidad mayor que el potasio para acelerar las reacciones de fraguado y endurecimiento de las cenizas volantes y para estimular el crecimiento de zeolitas cristalinas (productos secundarios). En general puede afirmarse que los iones  $\text{OH}^-$  actúan como un catalizador de la reacción, mientras que el metal alcalino ( $\text{M}^+$ ) actúa como un elemento formador de la estructura.

**Palabras clave:** ceniza volante, activación alcalina, sodio, potasio, materiales cementantes.

### SUMMARY

*This paper shows the effect of the nature of some alkaline activators in the microstructural development of thermal-alkali activated fly ash systems. The alkaline compounds employed in this investigation were: NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sodium silicate and potassium silicate. Results confirm that the main reaction product of the activation process (throughout the studied systems) is the amorphous alkaline aluminosilicate gel with a three-dimensional structure already observed in earlier research. It has been proved that the type of anion and cation involved in the activation reaction of the ashes not only affects the microstructural development of the systems but the Si/Al ratio of that prezeolitic gel too. For example, in the presence of soluble silicate ions the content of Si in the final structure is notably increased ( $\text{Si/Al} = 2.7-3$ ); however carbonate ions play a different role since the formation of Sodium or Potassium carbonate/bicarbonate acidifies the system and consequently the reaction rate is considerably slowed. Finally, it is evident that, when all experimental conditions are equal, sodium has a greater capacity than potassium to accelerate the setting and hardening reactions of fly ash and also to stimulate the growth of certain zeolitic crystals (reaction by-products). In general it can be affirmed that  $\text{OH}^-$  ion acts as a reaction catalyst, and the alkaline metal ( $\text{M}^+$ ) acts as a structure-forming element.*

**Keywords:** fly ash, alkali activation, sodium, potassium, binding materials.

### 1. INTRODUCCIÓN

La activación alcalina de cenizas volantes es un proceso químico por el que el componente vítreo de este

### 1. INTRODUCTION

*Alkali activation of fly ashes is a chemical process by which the glassy component of this industrial by-product*

(\*) (Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC). Madrid (ESPAÑA).

Persona de contacto/Corresponding author: palomo@ietcc.csic.es (A. Palomo).

subproducto industrial es transformado en un material cementoso compacto (también denominado "geocement", "geopolymer" o "hydroceramic") caracterizado por sus excelentes propiedades adherentes, desarrollo de resistencias mecánicas y de otras propiedades atribuidas a las cerámicas tradicionales (suavidad superficial, vidrio, lustre) (1-7). También debe mencionarse que la mezcla fresca (pasta formada por ceniza volante y disolución alcalina) es trabajable con bajas relaciones líquido/sólido y fragua en cortos espacios de tiempo (8, 9).

Mineralógicamente hablando, los productos formados en la reacción son dependientes de la disolución inicial en la que la ceniza es disuelta y del grado de condensación de las especies iónicas formadas. En todos los casos, el principal producto de la reacción es un gel del aluminosilicato alcalino (amorfo a DRX). En su microestructura, el Si y el Al se distribuyen al azar en las tres direcciones espaciales; las cavidades que quedan son lo suficientemente grandes para acomodar los cationes alcalinos que compensan las cargas eléctricas del sistema. En este proceso, el gel tixotrópico inicialmente formado polimeriza progresivamente y se enriquece en sílice (10, 11).

Desde el punto de vista microscópico, tanto la morfología como la distribución de fases que componen este material son elementos susceptibles de cambio en función de las variables relacionadas con las condiciones del trabajo experimental: tiempo y temperatura de curado, tipo de activador alcalino, etc. En cualquier caso, las matrices desarrolladas casi siempre evolucionan hacia un sólido compacto (en períodos de tiempo relativamente cortos) que se caracteriza, entre otras cosas, por contener un moderado número de partículas de ceniza volante, que no han logrado reaccionar (12-13).

En trabajos previos (13-14), los autores de la presente investigación ya observaron que la microestructura que puede desarrollar este tipo de material conglomerante, efectivamente, puede variar dependiendo del tipo de anión presente en la disolución alcalina utilizada durante el proceso de activación de las cenizas; de manera que, por ejemplo, un incremento en la cantidad de silicatos en el sistema (incorporados en forma de silicatos solubles) provoca una reducción del volumen de poros en el sistema (el producto final es más denso y más compacto) pero también la aparición de microfisuras; o que la presencia de carbonatos tiene una influencia notable en la cinética de las reacciones, retrasando el normal desarrollo mecánico-resistente.

Muchas menos, sin embargo, han sido las investigaciones realizadas en el campo de la activación alcalina de las cenizas volantes en las que se profundiza en el efecto que ejercen los diferentes cationes alcalinos (formadores de red) en el desarrollo mecánico-resistente y microestructural de los materiales sintetizados.

Es por ello que el principal objetivo planteado en el presente trabajo es el de comparar el efecto que ejercen diferentes compuestos de sodio y potasio, tanto en el proceso reactivo de las cenizas como en la mineralogía de los productos finales.

*is transformed into a compact cementitious material (sometimes called either "geocement", "geopolymer" or "hydroceramic") identified by its excellent binding capabilities, excellent mechanical strength development and various other properties specifically attributed to traditional ceramics (smoothness, glassiness and lustre) (1-7). It should also be mentioned that the fresh mixture (paste formed by fly ash and the alkaline solution) is readily workable and provides low liquid/solid ratios and short setting times (8, 9).*

*Mineralogically speaking, the products formed in the reacting system are dependent on the initial solution in which the fly ash is dissolved and on the condensation level of the ionic species formed. In any case, the major reaction product is always an alkaline aluminosilicate gel (amorphous to XRD). Si and Al are distributed at random in the three spatial directions in its microstructure although cavities are left that are large enough to accommodate the alkaline cations assigned to compensate the electrical charge generated. In this process, the initially formed thixotropic gel is progressively polymerised and enriched in silicon (10, 11).*

*From a microscopic point of view, both the morphology and the phase distribution of this material are elements susceptible to change according to the variables in relation to the experimental working conditions: time and curing temperature, type of alkaline activator, etc. In any case, the matrixes developed almost always evolve into a compact solid (in relatively short periods of time) that is characterized, among other things, as containing a moderate number of spherical fly ash particles, which have not managed to react (12-13).*

*In earlier experiments (13-14), the authors of this research had already observed that this type of conglomerate material can develop a microstructure that can in fact change depending on the type of anion present in the alkaline solution used during the ash activation process; so that, for example, an increase in the amount of silicates in the system (incorporated by way of soluble silicates) causes a reduction in the volume of pores within the system (the end product is denser and more compact) but microfissures also appear; or the presence of carbonates has a notable influence in the reaction kinetics and slows down the normal mechanical strength development.*

*However there has been far less research carried out in the field of alkali activation of fly ash, which looks deeply into the effect that different alkaline cations exert (network forming) in the mechanical strength and microstructural development of synthesized materials.*

*For this reason the main objective of this paper concerns comparing the effect that different sodium and potassium compounds exert not only during the reaction process between ash and alkalis but also in the mineralogy of the end products.*



## 2. EXPERIMENTAL

En esta investigación se utilizó una ceniza española (tipo F de acuerdo con la clasificación ASTM) procedente de la combustión de carbón de antracita. En la Tabla 1 se muestra su análisis químico, no obstante, una completa información sobre las características de esta ceniza (ceniza volante "CP") puede ser encontrada en trabajos previos (15). En cualquier caso, es importante remarcar que esta ceniza contiene aproximadamente un 90% de partículas de un tamaño inferior a 45 µm y un 50% menor de 10 µm.

Seis activadores diferentes (disoluciones alcalinas) fueron estudiados: NaOH, KOH, silicato sódico, silicato potásico, carbonato sódico y carbonato potásico. La concentración de estos compuestos en la disolución acuosa se muestra en la Tabla 2. Los productos usados para preparar las disoluciones activadoras fueron reactivos de

## 2. EXPERIMENTAL

*A spanish fly ash (type F fly ash according to ASTM classification) produced by the combustion of an anthracitic soft coal has been used in this investigation. Its chemical analysis is given in Table 1, although complete information on the characteristics of this fly ash (fly ash "CP") can be found in a previous paper (15). In any case it is important to mention that this fly ash contains approximately 90% of particles smaller than 45 µm and 50% smaller than 10 µm.*

*Six different activators (alkaline solutions) were investigated: NaOH, KOH, sodium silicate, potassium silicate, sodium carbonate and potassium carbonate. The concentration of these compounds in the mixing water is given in Table 2. The products used to prepare the activator solutions were laboratory analysis reagents: 98% pure*

TABLA 1/ TABLE 1  
 Análisis químico de la ceniza volante empleada (% en peso)  
*Chemical analysis of the fly ash used (% wt.)*

L.O.I.	Insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Total
3.59	0.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	1.07	100.00

L.O.I. = pérdida al fuego; Insol. = Residuo Insoluble.

*L.O.I. = Loss on ignition; Insol. = Insoluble Residue.*

TABLA 2/ TABLE 2  
 Composición de las disoluciones activadoras  
*Composition of the activator solutions.*

Disolución activadora <i>Activator solution</i>	[Na <sub>2</sub> O] %	[K <sub>2</sub> O] %	[SiO <sub>2</sub> ] %	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] %	Densidad <i>Density</i> (gr/cm <sup>3</sup> )	[OH <sup>-</sup> ] <sup>1</sup> (Mol/l)
Disolución A / <i>Solution A</i> : NaOH	19.525	-----	-----	-----	1.27	8
Disolución B / <i>Solution B</i> : NaOH + silicato sódico NaOH + <i>Sodium silicate</i>	21.025	-----	3.050	-----	1.33	10
Disolución C / <i>Solution</i> : NaOH + carbonato sódico NaOH + <i>Sodium carbonate</i>	20.375	-----	-----	14.150	1.27	2
Disolución D / <i>Solution D</i> : KOH	-----	30.800	-----	-----	1.30	8.5
Disolución E / <i>Solution E</i> : KOH + silicato potásico KOH + <i>Potassium silicate</i>	-----	31.225	3.525	-----	1.36	10
Disolución F / <i>Solution F</i> : KOH + carbonato potásico KOH + <i>Potassium carbonate</i>	-----	31.500	-----	10.850	1.28	3.5

<sup>1</sup> [OH<sup>-</sup>] del hidróxido alcalino (NaOH o KOH).

<sup>1</sup> [OH<sup>-</sup>] from alkali hydroxide (NaOH or KOH).

laboratorio para análisis: NaOH en forma de lentejas de una pureza del 98%; silicato sódico (8,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$  y 64,8%  $\text{H}_2\text{O}$ ) con una densidad de 1,38 g/cc; carbonato sódico anhidro de una pureza del 99,8%; KOH en forma de lentejas de una pureza del 85%; silicato potásico (10,5%  $\text{K}_2\text{O}$ , 23,5%  $\text{SiO}_2$  y 66%  $\text{H}_2\text{O}$ ) con una densidad de 1,32 g/cc y carbonato potásico de una pureza del 99,8%. Todos los reactivos fueron suministrados por PANREAC, S. A.

Las pastas se prepararon mezclando la ceniza volante con las diferentes disoluciones activadoras (disoluciones A, B, C, D, E y F). La relación "solución activadora/ceniza" fue siempre constante e igual a 0,4 en masa. Las muestras de pasta se introdujeron en el interior de unas bolsas de plástico (siempre cerradas) que, a su vez, se guardaron en el interior de una estufa a una temperatura de 85 °C, durante 20 horas (una serie de muestras) y 7 días (otra serie). En todo momento se mantuvieron unas condiciones de humedad del 99%.

Transcurrido el tiempo de curado térmico se hizo una caracterización mineralógica y microestructural de los distintos materiales producidos mediante DRX y SEM/EDX. El difractómetro utilizado en el presente trabajo fue un PHILIPS PW-LINK y el microscopio electrónico un JEOL 5400 con sistema de microanálisis EDX OXFORD-LINK.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. X-Ray Diffraction

Los resultados del análisis mineralógico (por DRX) de los materiales objeto de estudio se resumen en la Figura 1.

En los cuatro grupos de difractogramas que conforman la Figura 1 (a, b, c y d) se incluye siempre el difractograma correspondiente a la ceniza volante de partida. Dicha ceniza está constituida principalmente por una fase vítrea (ver halo registrado entre  $2\theta=20-35^\circ$ ) y por algunas fases cristalinas de carácter minoritario (cuarzo, mullita).

Por otra parte, la totalidad de los difractogramas de dicha Figura 1 (correspondientes a la ceniza activada con las diferentes disoluciones y térmicamente curada a diferentes tiempos) revelan que como consecuencia del proceso de activación de la ceniza, el halo atribuido a la fase vítrea de ésta se desplaza ligeramente hacia valores más altos de  $2\theta$ ; lo que indica que el proceso químico al que se sometieron las cenizas volantes (llevado a cabo con el objetivo de producir un sistema cementante) se desarrolla de forma similar (cualitativamente hablando), tanto con los compuestos de sodio, como con los compuestos de potasio (con todos los activadores utilizados en la investigación). En todos los sistemas se produce la formación de un gel de aluminosilicato (precursor zeolítico) descrito en trabajos previos (1, 4, 10, 11).

También se observa, en la práctica totalidad de los difractogramas de la Figura 1, la presencia de otras fases cristalinas no presentes en la ceniza original (la cantidad y el tipo de fase cristalina detectada depende del activador empleado y del tiempo de curado).

*NaOH pellets; sodium silicate (8.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$  and 64.8%  $\text{H}_2\text{O}$ ) with a density of 1.38 g/cc; 99.8% pure anhydrous sodium carbonate; 85% pure KOH pellets; potassium silicate (10.5%  $\text{K}_2\text{O}$ , 23.5%  $\text{SiO}_2$  and 66%  $\text{H}_2\text{O}$ ) with a density of 1.32 g/cc and 99.8% pure potassium carbonate. PANREAC, S. A. supplied all the reagents.*

*Pastes were prepared by mixing fly ash with different activator solutions (solutions A, B, C, D, E and F). The "activator solution/ash" ratio was always constant and equivalent to 0.4 in mass. Paste samples were put into plastic bags (that always remained closed) and in turn these were placed in a laboratory oven at a temperature of 85°C, for 20 hours (one series of samples) and for 7 days (another series). A humidity of 99% was maintained at all times.*

*Following the thermal curing time a mineralogical and microstructural characterization of the different materials was carried out by using XRD and SEM/EDX. The diffractometer used for this work was a PHILIPS PW-LINK and the Electron Microscope a JEOL 5400 with EDX OXFORD-LINK microanalysis system.*

### 3. RESULTS

#### 3.1. X-Ray Diffraction

*The results of the mineralogical analysis (by XRD) of the materials that are the object of this research are summarized in Figure 1.*

*The four groups of diffractogrammes given in Figure 1 (a, b, c and d) always include the diffractogramme corresponding to the initial fly ash. This ash mainly comprises a glassy phase (see the "hump" recorded between  $2\theta=20-35^\circ$ ) and for some minority crystalline phases (quartz, mullite).*

*On the other hand all the diffractogrammes in Figure 1 (corresponding to the ash activated with different solutions and thermally treated for different periods) reveal that, due to the ash activation process, the "hump" attributed to its glassy phase shifts slightly towards greater  $2\theta$  values. This indicates that the chemical process to which the fly ash was subjected (undertaken in order to produce a cementitious system), develops in a similar way (qualitatively speaking) not only with sodium compounds but also with potassium compounds (with all the activators used in the investigation). Every system produces alkaline aluminosilicate gel (zeolite precursors) described in earlier works (1, 5, 10, 11).*

*From practically all the diffractogrammes in Figure 1 the presence of other crystalline phases not present in the original ash can also be observed (the amount and type of crystalline phase detected depends on the activator used and on the curing time).*

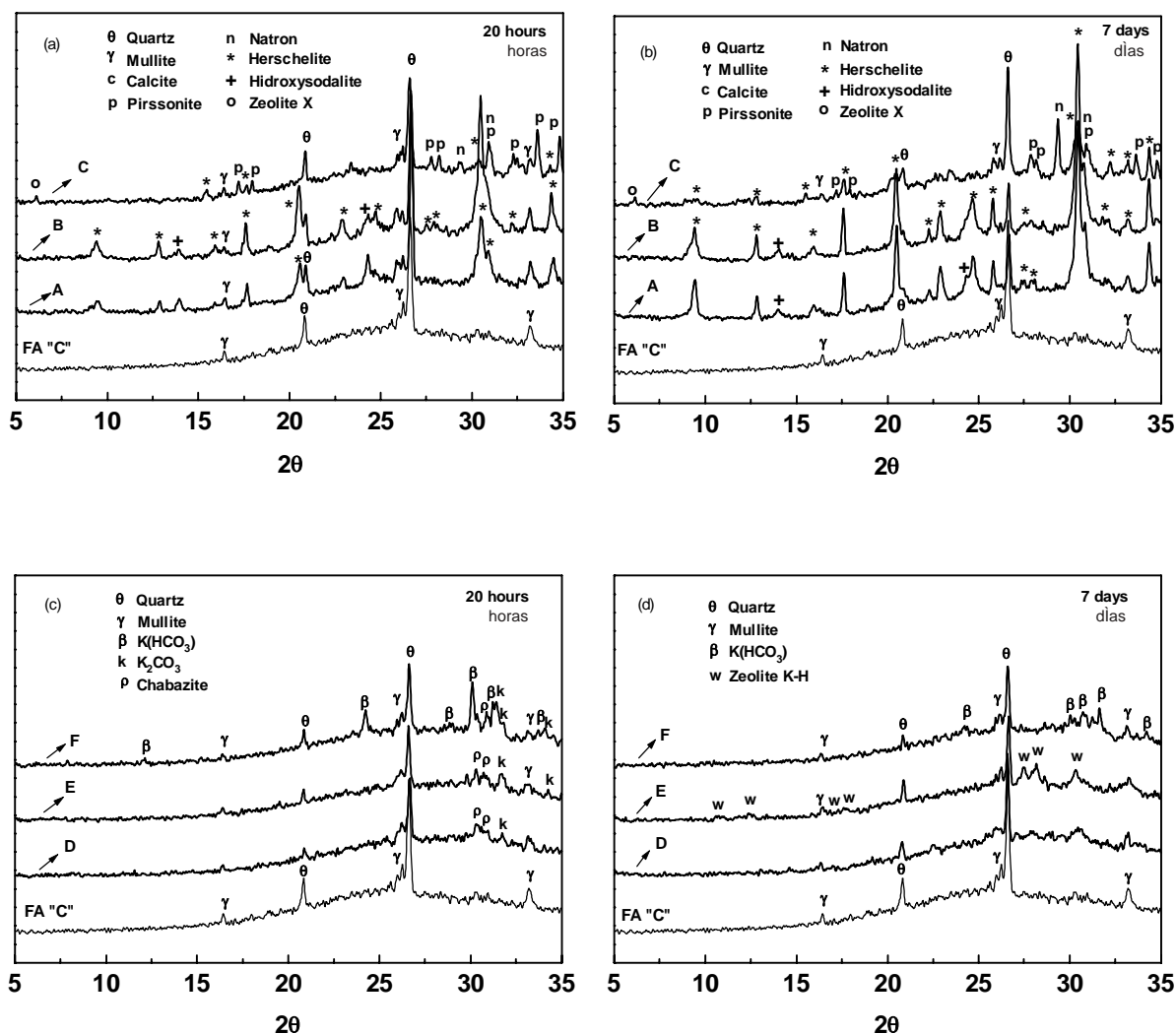


Figura 1.- (a) y (b): Ceniza volante activada alcalinamente con las disoluciones A, B y C [(a) 20 horas a 85 °C y (b) 7 días a 85 °C]; (c) y (d): ceniza volante activada con las disoluciones D, E y F [(c) 20 horas a 85 °C y (d) 7 días a 85 °C].

Figure 1.- Alkali activated fly ash activated with solution A, B and C for (a) 20 hours at 85 °C and (b) 7 days at 85 °C; and alkali activated fly ash «C» activated with solution D, E and F for (c) 20 hours at 85 °C and (d) 7 days at 85 °C.

Los difractogramas de las cenizas activadas con las disoluciones A y B (ver Figura 1) presentan algunos picos intensos asociados a la presencia de zeolitas del tipo de la hidroxisodalita ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ ) y de la chabacita-Na también llamada herschelita ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). La intensidad de los picos de la hidroxisodalita se mantiene constante con el tiempo y en niveles que son propios de la existencia de muy pequeñas proporciones de esta zeolita y que sugieren que este producto se forma sólo en los primeros momentos de la reacción; cuando, de forma puntual, se dan las condiciones adecuadas para su precipitación. Por otra parte, la intensidad de los picos de la herschelita aumenta significativamente con el tiempo de curado térmico, lo cual se puede interpretar en el sentido de que la composición mineralógica más estable del gel cementante prezeolítico, en estos sistemas, es una composición del tipo de la da la herschelita (16).

El difractograma de la ceniza activada con la disolución C, sin embargo, muestra una evolución muy diferente:

The diffractogrammes of the ash activated with solutions A and B (see Figure 1) present some intense peaks associated with the presence of zeolites of the hydroxysodalite ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ ) and chabazite-Na also called herschelita ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) type. The intensity of the hydroxysodalite peaks remains constant over time and at levels that are specific to the existence of very small proportions of this zeolite and that suggest that this product is only produced in the first moments of the reaction; when adequate conditions are specifically provided for its precipitation. On the other hand the intensity of the Herschelita peaks increases significantly by prolonging the thermal curing along the time. It can be interpreted in the sense that the most stable mineralogical composition of the prezeolitic cementitious gel, in these systems, is a composition of the type provided by herschelita (16).

The diffractogramme of the ash activated with solution C, however, shows a very different evolution: only a



sólo se detecta una muy pequeña cantidad de herschelita (incluso tras 7 días de curado) y una señal en  $2\theta = 6.12$  asociada a la formación de la zeolita X. No obstante, en este caso, el hecho más destacable es la abundante presencia de trona (bicarbonato sódico) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Es evidente que el empleo de carbonatos induce una cierta acidificación de estos sistemas que alteran notablemente la evolución de las reacciones (17)

En cuanto a los difractogramas correspondientes a los materiales activados con las disoluciones potásicas (disoluciones D, E y F) [Figura 1(c) y 1(d)] lo más destacable es la muy escasa presencia de fases zeolíticas cristalinas. En el difractograma de la Fig. 1(c), por ejemplo, se puede observar la formación de pequeñas cantidades de cristales zeolíticos del tipo de la chabazita-K ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). También, en las muestras curadas térmicamente durante 7 días y activadas con la disolución E se detecta la presencia, en pequeña proporción, de la zeolita K-H ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Todo ello sugiere que los materiales obtenidos con las disoluciones potásicas están todavía lejos de alcanzar su estabilidad composicional (18). Finalmente, en presencia de carbonatos (materiales activados con la disolución F) tanto a 20 h como a 7 días de curado precipita carbonato y bicarbonato potásico.

### 3.2. Análisis microscópico por SEM

En la Figura 2 se muestra una micrografía de la ceniza volante utilizada en este estudio. Este material pulverulento está formado principalmente por esferas compactas de diferentes tamaños, con una textura lisa y regular. En las Figuras 3, 4, 5 y 6 se muestran los resultados del estudio llevado a cabo por la técnica de microscópica electrónica. En la Tabla 3, además, se detallan los microanálisis (relación Si/Al) de los mismos materiales estudiados.

#### Materiales activados con sodio

En la Figura 3 se muestran algunas características morfológicas y microestructurales de las cenizas activadas con **la disolución A** y curadas térmicamente durante 20 h y 7 días. En las micrografías que componen dicha Figura 3, junto a las esferas de ceniza sin reaccionar se

*very small amount of Herschelite is detected (even after 7 days cure) and also some traces of zeolites (see signal in  $2\theta = 6.12$ ). Nevertheless in this case the most outstanding fact is the abundance of calcite ( $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ ) and natron (sodic bicarbonate). It is evident that using carbonates induces a certain acidification of these systems that notably alters the evolution of the reactions (17).*

*As for the diffractogrammes corresponding to the materials activated with the Potassium solutions (solutions D, E and F) [Figure 1(c) and 1(d)] what stands out most is the very limited presence of crystalline zeolitic phases. In the diffractogramme of Figure 1 (c), for example, the formation can be observed of small quantities of zeolitic crystals of the chabazite type ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Also, in the samples thermally cured for 7 days and activated with solution E the presence of a small amount of zeolite K-H ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) can be detected. All this suggests that the materials obtained with the potassium solutions are still far from reaching their compositional stability (18). Finally, potassium carbonate and bicarbonate are precipitated in the presence of those activating solutions prepared with carbonates (materials activated with solution F) not only after a curing period of 20 hours but also 7 days.*

### 3.2. Microscopic analysis by SEM

*In Figure 2 a SEM micrograph of the ash used in the present study is shown. Hollow or compact spheres of different sizes, with a smooth and regular texture, form most of the powdered material. Figures 3, 4, 5 and 6 are a summary of the results obtained through the electron microscopy technique. In addition, Table 3 a detail of the microanalysis (Si/Al ratio) of the same materials also plotted.*

#### Sodium activated materials

*Figure 3 shows some morphologic and microstructural characteristics of the ash activated with **solution A** and thermally cured for 20 hours and 7 days respectively. In the micrographs that comprise Figure 3, next to the*

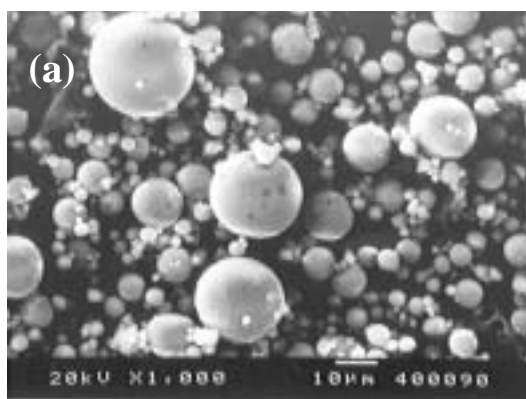


Figura 2.- Ceniza original.

Figure 2.- Original fly ash.

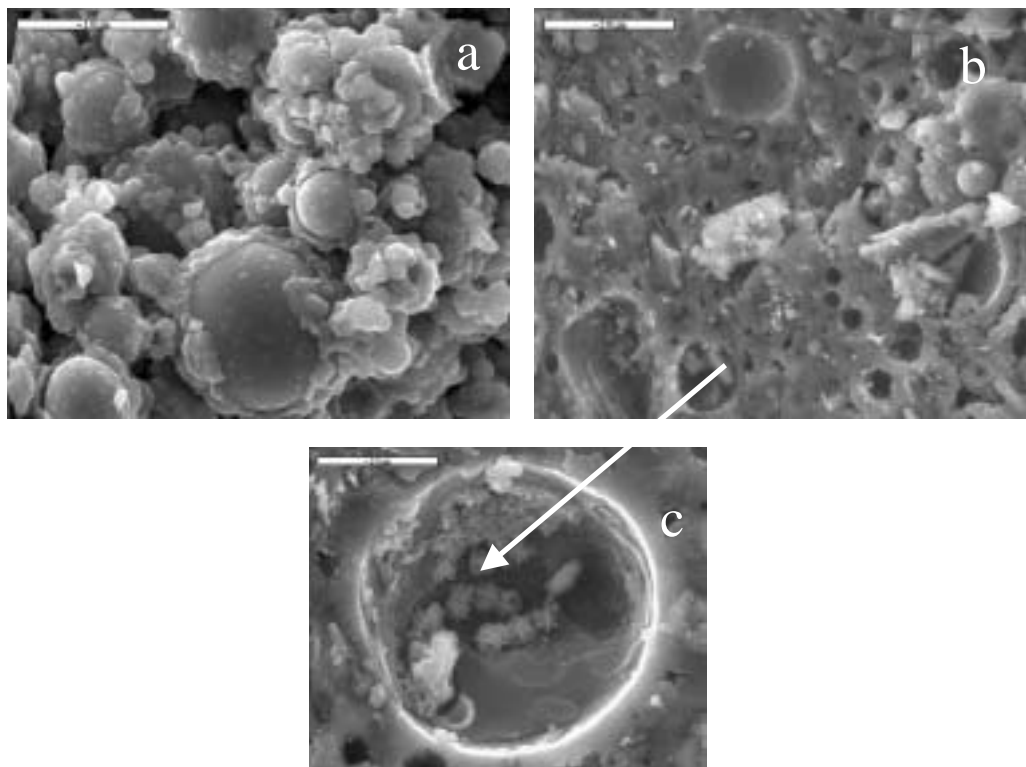


Figura 3.- Ceniza volante activada alcalinamente con la disolución A (NaOH 8M): (a) 20 h a 85 °C; (b) 7 días a 85 °C; (c) detalle de algunas fases cristalinas (zeolita tipo herschelite).

*Figure 3.- Alkali activated fly ash with solution A (NaOH 8M): (a) 20 hours at 85 °C; (b) 7 days at 85 °C; (c) detail of some crystalline phases (herschelite-type zeolite).*

observa la presencia del gel de aluminosilicato sódico que forma la matriz cementante y que es el responsable del desarrollo de las propiedades mecánicas del material.

En general, de la Figura 3(a) se puede deducir que en la activación de las cenizas volantes con la disolución de NaOH a 20 horas, el grado de reacción alcanzado es moderado; adicionalmente la matriz cementante formada a este tiempo de curado presenta un elevado nivel de porosidad. Otra importante observación a señalar en la Figura 3(a) es que algunas esferas de la ceniza están parcialmente cubiertas de producto de reacción. Ello sugiere que la precipitación de productos de reacción en un corto período de tiempo forma una capa sobre las esferas que aún no han reaccionado, lo cual dificulta su futura activación. Este hecho puede justificar la incompleta reacción de las partículas de ceniza, siempre observada en previas investigaciones en este tipo de sistemas (12-13).

La Figura 3(b) revela que el tiempo de curado térmico es un factor esencial para que la matriz sólida desarrolle consistencia mecánica. Normalmente en el interior de aquellas partículas de ceniza que no han reaccionado completamente o, en los huecos dejados por éstas, se observa la presencia de depósitos cristalinos, que se corresponden con las zeolitas detectadas por DRX. En la Figura 3(c) se presenta un ejemplo de estas fases cristalinas minoritarias; ejemplo que se corresponde concretamente con una zeolita del tipo de la herschelite (12, 13) con una relación Si/Al = 2,09 y una relación Na/Al = 1,02.

*unreacted ash spheres the presence of the alkaline aluminosilicate gel can be observed that forms the cementitious matrix and that is responsible for developing high mechanical properties in the material.*

*In general, from Figure 3(a) it could be deduced that activating the fly ash with a NaOH solution for 20 hours the degree of reaction achieved by the system is moderate since the cementitious matrix formed at that curing time presents a high level of porosity and some original ash spheres still remain unreacted. Another important observation to be mentioned from Fig. 3(a) is that some ash spheres are partially covered with reaction product. It might be suggested that, in a short period of time, the precipitation of the reaction products forms a layer on still unreacted spheres which would difficult its further activation. This phenomenon was already observed in this type of systems in earlier research (12-13).*

*Figure 3(b) reveals that the time of thermal curing is an essential factor in the alkaline activation of fly ashes so that the solid matrix can develop mechanical consistency. Normally inside the ash particles that have not reacted completely, or in the hollows left by them, the presence of crystalline deposits can be observed that correspond to the Zeolite detected by XRD. Figure 3(c) presents an example of these crystalline phases; an example that corresponds specifically to a Herschel-type zeolite with a Si/Al ratio = 2.09 and a Na/Al ratio = 1.02 (12, 13).*

En la Figura 4 se muestran algunas de las características microscópicas de las pastas activadas con la **disolución B**. El material resultante de este proceso de activación es muy compacto, no presenta casi poros, incluso a las 20 horas de curado térmico. Los productos de reacción forman una superficie continua similar a una monocapa de un fluido viscoso repentinamente congelado (como un vidrio), en lugar de un grupo de partículas individuales que precipitan al azar en el sistema (como un material cementante tradicional). El análisis de EDX confirma que esta matriz tiene una relación Si/Al más alta que la matriz activada con la disolución A (ver Tabla 3). También, en este caso, la incorporación de Si a la matriz cementosa se incrementa con el tiempo de la reacción. En resumen, parece ser que la adición de *waterglass* a la disolución activante refuerza el proceso de condensación de las especies iónicas del sistema debido a una elevada concentración de iones OH<sup>-</sup> y a la gran cantidad de silicatos solubles (19). En este caso, el efecto del tiempo de curado térmico (20 horas o 7 días en las condiciones experimentales de esta investigación) no afecta muy significativamente al desarrollo microestructural del material (y, por lo tanto, al desarrollo mecánico-resistente) como en el caso de la activación con la disolución A. En la Figura 4(b) se observa, además, la presencia de cristales zeolíticos bien formados con una composición similar a la de la herschelita (Si/Al=2,17 y Na/Al=0,97).

En la Figura 5 pueden observarse las características morfológicas de la ceniza volante activada con la **disolución C**. Este material es el más poroso de los hasta ahora estudiados [Figura 5(a)]; de hecho, tanto a 20 h como a 7 días de curado térmico se detecta la presencia de una gran cantidad de partículas de ceniza volante sin reaccionar. El principal producto de reacción a 20 h presenta una relación Si/Al de 1,83 y Na/Al de 1,2. A 7 días estos valores se incrementan hasta 1,99 y 1,23 respectivamente. En este caso, es importante señalar la formación de una cierta cantidad de pseudo-cristales de herschelita (ver Figura 5(b), P1 y P2). El bajo nivel de cristalinidad es confirmado por los resultados obtenidos por DRX, donde la intensidad de los picos asociados a esta herschelita es

*In Figure 4 some microscopic characteristics of pastes activated with **solution B** are shown. What results from this activation process is a very compact material with almost no pores even after only 20 hours of thermal curing. The superficial continuity of the reaction product appears like a monolayer of a suddenly frozen viscous fluid (like glass), instead of a group of individual particles randomly precipitating in the system (like a traditional cementitious material). EDX analysis confirms that this matrix has a higher Si/Al ratio than the matrix activated with solution A (see Table 3). Also in this case the Si content increases with the reaction time. In summary, it seems that the addition of waterglass to the activating solution enhances the condensation process of the ionic species at the system as a media is produced with a high concentration of OH<sup>-</sup> and a large amount of soluble silicates (19). Therefore in this case, the effect of the thermal curing period (20 hours or 7 days in the experimental conditions of this investigation) does not notably affect the microstructural development of the material (and therefore the mechanical strength development) as in the case of the activation with solution A. Figure 4(b) also shows the presence of well-formed zeolitic crystals with a composition similar to that of herschelite (Si/Al=2.17 and Na/Al=0.97).*

*In Figure 5 the morphological characteristics of the fly ash activated with **solution C** can be observed. This material is the most porous one among those studied [Fig. 5(a)]; in fact after not only 20 hours but also 7 days of thermal curing, the presence of a large amount of non-reacting fly ash particles is detected. The main reaction product presents at 20 h a Si/Al ratio of 1.83 and a Na/Al ratio of 1.2. At 7 days these values respectively increase until 1.99 and 1.23. In this case, it is important to remark the formation of a certain amount of pseudo-crystals of herschelite (see Figure 5(b), P1 and P2). This low level of crystallinity is confirmed by the results obtained through XRD, where the intensity of the peaks associated to the herschelite is low (see Figure 1). The presence of*

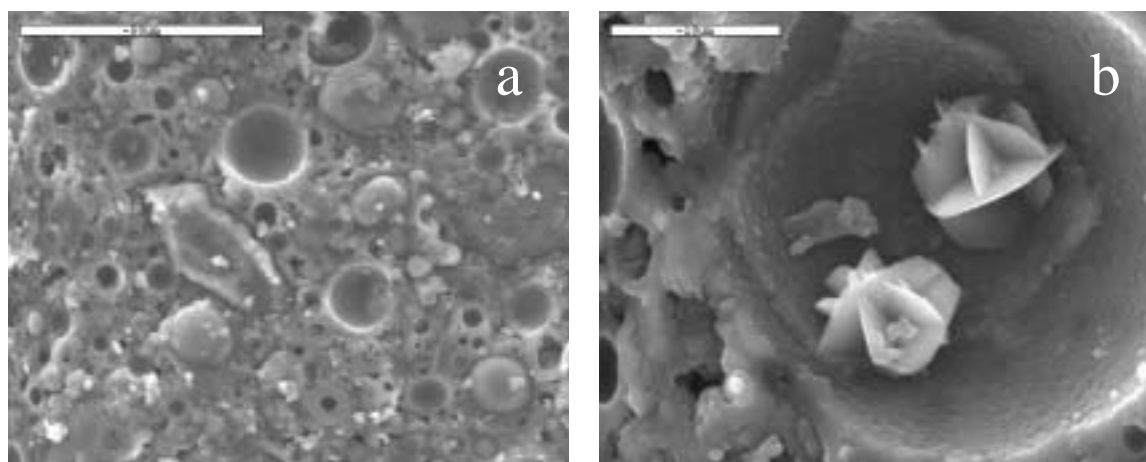


Figura 4.- Ceniza activada alcalinamente con la disolución B (NaOH 10M +15% silicato sódico): (a) 20 h a 85 °C; (b) 7 días a 85 °C.

*Figure 4.- Alkali activated fly ash with solution B (NaOH 10M +15% sodium silicate): (a) 20 hours at 85 °C; (b) 7 days at 85 °C.*



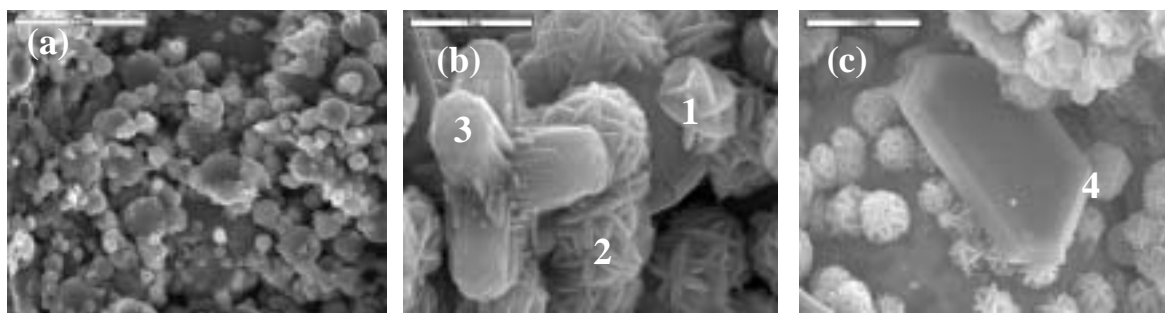


Figura 5.- Ceniza volante activada alcalinamente con la disolución C ( $\text{NaOH } 2\text{M} + 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  en masa con respecto al contenido de ceniza) (a) visión general 20 h a 85 °C; (b) y (c) 7 días de curado térmico a 85 °C; P1 y P2 pseudo-cristales de herschelita; P3 cristales ortorrómbicos en forma de bastón; P4 cristales poliédricos de carbonatos.

*Figure 5.- Alkali activated fly ash with solution C ( $\text{NaOH } 2\text{M} + 10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  in mass with respect to the fly ash content). (a) general view 20 h at 85 °C; (b) and (c): 7 days of thermal curing at 85 °C; P1 and P2 pseudo-crystals of herschelite; P3 orthorhombic stick-like shaped crystals; P4 polyhedral crystals of carbonates.*

pequeña (ver Figura 1). También se observó por SEM la presencia de algunos cristales ortorrómbicos en forma de bastón [ver Figura 5(b), P3]. La relación Si/Al de estos cristales es de 2,6.

Adicionalmente, en la Figura 5(c), podemos observar que, en este caso, los cristales de zeolita no aparecen dentro de los poros o en las huellas dejadas por partículas de ceniza al reaccionar. Los cristales aparecen ocupando espacios grandes en el sistema, como si fueran un producto principal de la reacción. A pesar de que las causas de este fenómeno no están todavía claras, una posible explicación podría buscarse en el hecho de que la presencia de iones carbonato en la disolución activadora redundaría en una menor concentración de iones  $\text{OH}^-$  lo cual, a su vez, impone una notable ralentización del proceso de formación del gel de silicoaluminato alcalino. La lentitud en el desarrollo cinético de las reacciones favorecería la cristalización de zeolitas en vez de la consolidación del "precursor zeolítico". Son numerosos los trabajos publicados que sintetizan zeolitas (y no un material cementante) a partir de cenizas volantes en condiciones de alcalinidad más suaves (20, 21). Mientras que el precursor zeolítico con características cementantes necesita para su formación de condiciones más energéticas (muy elevada alcalinidad) (1, 10). En la Figura 5(a) también se observa la presencia de algunos cristales poliédricos que se corresponden con los carbonatos [ver Figura 5(c), P4].

Del análisis obtenido por EDX (ver Tabla 3) se ha deducido el valor promedio de la relación "Si/Al" en los geles de silicoaluminato formados. De los datos recogidos en dicha tabla es importante destacar que, para el caso concreto de los sistemas activados con compuestos de sodio, el aumento en el tiempo de curado térmico (desde 20 horas a 7 días) induce una importante modificación en la composición del gel prezeolítico; es decir, se enriquece en Si y se empobrece en Al. No obstante, como se muestra a continuación, no se percibe un efecto similar en el caso de los sistemas activados con compuestos de potasio.

*some crystals of orthorhombic stick-like shape was also observed in the SEM image [Figure 5(b), P3]. The Si/Al ratio of these crystals is 2.6.*

*Additionally through the Fig. 5(c) we can observe that in this case the zeolitic crystals do not appear inside the pores or in the marks left by those ash particles that disappear after the reaction. They are to be found occupying large spaces in the system as if they were a main reaction product. Even though the causes of this phenomenon are still not clear, a possible explanation might be found in the fact that the presence of carbonate ions in the activator solution results in a lesser concentration of  $\text{OH}^-$  ions, which in turn imposes a notable slowing down of the alkaline aluminosilicate gel formation process. The slowness in kinetic development of the reactions would favour zeolite crystallization instead of the consolidation of "zeolite precursors". There are numerous published papers that synthesize zeolites (and not cementitious material) from fly ash in milder alkali conditions (20, 21). Whereas the formation of the zeolite precursor with cementitious characteristics requires more energetic conditions (very high alkalinity) (1, 10). Finally the presence of some polyhedral crystals corresponding to carbonates can also be observed [see Figure 5(c), P4].*

*From the EDX analysis (see Table 3) an averaged compositional ratio of "Si/Al" has been deduced for the alkaline aluminosilicate gel. From the information given in the above mentioned table, it is important to emphasize that for the specific case of systems activated with Sodium compounds, the increase in thermal curing time (from 20 hours to 7 days) induces an important change in the composition of prezeolitic gel; in other words it becomes enriched in Si and impoverished in Al. No similar effect is found in the case of systems activated with Potassium compounds.*

TABLA 3/ TABLE 3

Valor medio composicional de la relación "Si/Al" en los geles cementantes de aluminosilicato

*Averaged compositional ratios of "Si/Al" in the alkaline aluminosilicate gel binder*

	Si/Al (20 h at 85 °C)	Si/Al (7 d at 85 °C)
<i>Sample A</i> Muestra A	1.90	2.04
<i>Sample B</i> Muestra B	1.97	2.26
<i>Sample C</i> Muestra C	1.83	1.99
<i>Sample D</i> Muestra D	1.65	1.73
<i>Sample E</i> Muestra E	2.35	2.20
<i>Sample F</i> Muestra F	1.98	1.95

Materiales activados con potasio

En la Figura 6 se muestran algunos detalles morfológicos y microestructurales que ponen de manifiesto las peculiaridades específicas de la activación alcalina de las cenizas volantes con compuestos de potasio. Generalmente hablando, durante las primeras horas de la reacción, cuando el potasio reacciona con el componente vítreo de la ceniza, los productos de la reacción permanecen ligados sobre las partículas originales de la ceniza (formando esferas). No se produce una dispersión del producto de reacción alrededor del sistema, y, por consiguiente, muchos de los huecos del sistema permanecen desocupados [en la Figura 6(a) y (c) puede verse la presencia de una cantidad relativamente alta de poros, así como de partículas de ceniza sin reaccionar].

En la Figura 6(b) se muestra un ejemplo representativo de la evolución microestructural que presentan las cenizas volantes activadas con **la disolución E**, en la que hay un cierto contenido de silicatos solubles. En esta micrografía se pueden observar importantes diferencias morfológicas en la matriz desarrollada con respecto a las Figura 6(a) y (c) precisamente debido a la presencia en la disolución de los iones silicato. En este caso se observa una mayor compactidad de la matriz así como la formación de un material quasi-vítreo, similar al obtenido cuando el activador es una mezcla de hidróxido sódico y *waterglass* (ver Figura 4). La relación Si/Al en este gel es ligeramente superior al que se forma con la disolución B (ver Tabla 3) dado que, en este caso, la cantidad de iones silicato adicionados en la disolución es también ligeramente mayor (ver Tabla 1).

Finalmente, en la Figura 6(c) se muestran algunos aspectos microscópicos representativos de las cenizas activadas con la **disolución F**. Si tenemos en cuenta que con las

Potassium activated materials

*Some morphologic and microstructural details can be seen in Figure 6 that clearly show the specific peculiarities of the alkaline activation of fly ash with potassium compounds. Generally speaking, during the first hours of the reaction, when potassium interacts with the glassy component of the ash, the reaction products remain basically "bound" on the original (spherical shaped) ash particles; there is no dispersion of the product of reaction all around the system, and consequently many of the voids of the system remain unoccupied [the presence of a relatively high amount of pores as well as un-reacted fly ash particles can be seen in Figure 6(a) and Figure 6(c)].*

*Figure 6(b) provides a representative example of the microstructural evolution in fly ash activated with **solution E**, in which there is a certain content of soluble silicates. In this micrography important morphologic differences can be observed in the matrix developed with regard to Figure 5a and c and are precisely due to the presence of silicate ions in the solution. In this case greater compactness of the matrix is observed as well as the formation of a quasi-glassy material similar to that obtained with activators made of mixtures of sodium hydroxide and waterglass, (see Figure 4). The Si/Al ratio in this gel is slightly higher than that formed by solution B (see Table 3) because in this case the amount of additional silicate ions in the solution is also slightly higher (see Table 1).*

*Finally, some typical microscopic aspects of fly ashes activated with **solution F** can be seen in Figure 6(c). If we bear in mind that, generally speaking, the extent of*

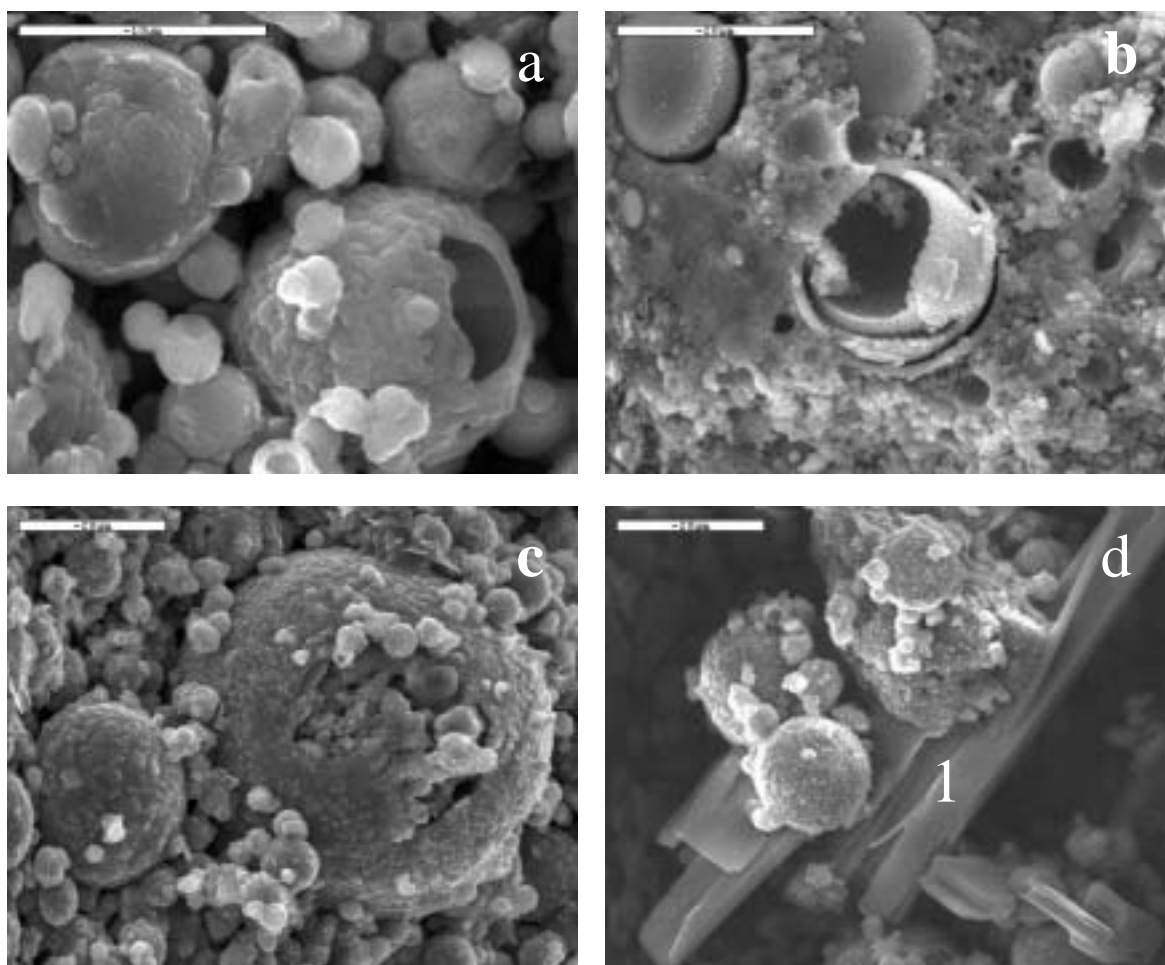


Figura 6.- Ceniza volante activada con sales potásicas: a) disolución D (KOH 8.5 M) 20 h a 85 °C; b) disolución E (KOH 10M +15% silicato potásico) 20 h a 85 °C; c) y d) disolución F (KOH 3.5M + 10% de carbonato potásico en masa con respecto al contenido de ceniza) 20 h. y 7 días a 85 °C. 1: carbonato potásico.

*Figure 6.- Alkali activated fly ash with potassium salts: a) solution D (KOH 8.5 M) 20 hours at 85 °C, b) solution E (KOH 10M +15% potassium silicate) 20 hours at 85 °C and c) and d) solution F (KOH 3.5M + 10% of potassium carbonate in mass with respect to the fly ash content) 20 hours and 7 days at 85 °C. 1: potassium carbonate.*

sales potásicas, en general, el grado de desarrollo de la matriz es menor que con las sódicas (en iguales condiciones experimentales), en este caso, en el que se produce una cierta acidificación del medio (como consecuencia de la adición de carbonatos), se favorece la evolución del sistema hacia un estado "granular" en el que se identifican un gran número de partículas, parcialmente atacadas, que conservan la forma esférica original, en vez de la formación masiva del gel prezeolítico cementante. No obstante, el gel de aluminosilicato potásico que se forma presenta una relación Si/Al del mismo orden de magnitud al de casos anteriores (ver Tabla 3). Un hecho destacable en torno al sistema activado con la disolución F lo constituye la presencia de carbonatos y bicarbonatos potásicos, que pueden verse en la Figura 6(d). Sin embargo, no se observa la presencia de zeolitas, dado que en disoluciones de carbonatos el grado de cristalización de éstas es muy pequeño.

*the activation reactions development with potassium salts is less than with sodium salts (in equal experimental conditions), in the case in which certain acidification of the media is produced (as a result of adding carbonates) the system evolves into a «granular» state in which a great number of partially irresolute particles that preserve the original spherical shape can be identified (instead of a massive formation of cementitious prezeolitic gel). However the alkaline aluminosilicate gel formed has a Si/Al ratio of the same order of magnitude as in earlier cases (see Table 3). An outstanding fact concerning the system activated with solution F is the presence of potassium carbonates and bicarbonates, as given in Figure 6(d). The presence of zeolites is not observed, however, as the extent of the crystallization is very small by using carbonate solutions as alkaline activators.*



#### 4. DISCUSIÓN

En general, se admite que se desarrolla en varias etapas el proceso de síntesis de zeolitas a partir de silicatos alcalinos (22, 23). En la primera fase, el mineral de aluminosilicato es disuelto en la disolución alcalina, ello favorece la formación de diferentes precursores zeolíticos a partir de las especies disueltas; y, en la segunda fase, diferentes núcleos alcanzan un tamaño crítico y dan lugar al inicio del crecimiento del cristal.

En el caso particular de la activación de cenizas volantes en medios muy alcalinos, lo que se forma es un material cementoso con elevadas resistencias mecánicas. El proceso de reacción puede ser considerado similar al de la formación de zeolitas en el que la primera etapa podría dividirse, a su vez, en dos sub-etapas (15, 24): destrucción-coagulación y coagulación-condensación. Las principales diferencias entre los sistemas tradicionales de síntesis de zeolitas y los sistemas cementantes de activación alcalina son las diferentes condiciones experimentales empleadas. En el caso de la activación de cenizas volantes se trabaja con bajas relaciones "líquido/sólido" y muy altas concentraciones de  $\text{OH}^-$ . Estas condiciones experimentales conducen a situaciones en las que el crecimiento de cristal a partir de los núcleos zeolíticos inicialmente formados (segunda fase) es sumamente lento y, por consiguiente, una matriz cementosa básicamente amorfa (gel de aluminosilicato o "precursor zeolítico") es preferentemente estabilizada. Sin embargo, también se detecta la presencia de pequeñas cantidades de zeolitas formando parte del material cementante. Su presencia, probablemente, es indicativa de que, desde un punto de vista termodinámico, las zeolitas cristalinas son las fases más estables hacia las cuales el sistema evolucionara con el tiempo.

El mecanismo que controla la reacción química que tiene lugar para que se forme el gel de silicoaluminato alcalino está inicialmente asociado a un proceso de disolución (la elevada concentración de iones  $\text{OH}^-$  en el medio rompe los enlaces covalentes Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al presentes en la fase vítrea de la ceniza, y los iones silicio y aluminio pasan al medio formando grupos Si-OH y Al-OH). Posteriormente, estas especies químicas condensan (forman enlaces Si-O-Al y Si-O-Si) y dan lugar a la formación de un "precursor zeolítico", caracterizado por poseer una estructura tridimensional de corto alcance (3, 10, 25).

En este proceso químico hay que destacar que el papel que juegan los cationes alcalinos que se incorporan al sistema es esencial dado que éstos actúan compensando y equilibrando el balance de carga eléctrica que descompensa la estructura por la sustitución de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos de  $\text{Al}^{3+}$ .

Ahora bien, los resultados de esta investigación demuestran que sodio y potasio no se comportan igual en lo que respecta al desarrollo microestructural de los materiales estudiados; lo cual coincide con los resultados observados por otros autores que han planteado investigaciones similares a la que aquí se describen, bien en el campo de los cementos alcalinos (26), bien en el campo de las zeolitas (27).

#### 4. DISCUSSION

*In general, it is admitted that several stages are produced during the synthesis of zeolites from alkaline leached silicates (22, 23). In the first stage, the aluminosilicate mineral is dissolved in the alkali solution, which favours the formation of different zeolite precursors from dissolved species; and in the second stage, different nuclei reach the critical size and the crystal growth starts.*

*The particular case of the activation of fly ashes in highly alkaline environments in order to produce cementitious materials with high mechanical strengths might be considered like a zeolite forming system in which the first stage could be divided into two sub-stages (5, 10): destruction-coagulation and coagulation-condensation. The main differences between traditional zeolitic systems and alkaline activated binding systems come from the differences existing in the experimental conditions used. In the case of the activation of fly ashes we work with low "liquid/solid" ratios and very high  $\text{OH}^-$  concentrations. These experimental conditions lead to a situation in which the crystal growth from the zeolitic nuclei formed (second stage) is extremely slow and therefore, an amorphous cementitious matrix (aluminosilicate gel or "zeolite precursor") is initially stabilized. However small amounts of zeolites are detected to form part of our cementitious material. Its presence is probably indicating that crystalline zeolites are the thermodynamically stable phases towards which the system should evolve with time.*

*The mechanism controlling the chemical reaction that takes place to produce alkaline aluminosilicate gel is initially associated with a dissolution process (the high concentration of  $\text{OH}^-$  ions in the media breaks the covalent Si-O-Si, Si-O-Al and Al-O-Al links present in the glassy phase of the ash, and the silicon and aluminium ions pass over to the media forming Si-OH and Al-OH groups). Later on these chemical species condense (forming Si-O-Al and Si-O-Si links) and they give rise to the formation of a «zeolite precursor» characterized by its short-range three-dimensional structure (3, 10, 25).*

*In this chemical process we should emphasize that the role played by the alkaline cations incorporated into the system is essential since they act by compensating and stabilizing the balance of the electrical charge that recompenses the substitution of  $\text{Si}^{4+}$  for  $\text{Al}^{3+}$  atoms in the structure.*

*However, the results of this research demonstrate that sodium and potassium do not behave in the same way with respect to the microstructural development of the materials being studied; this coincides with the results observed by other authors who have raised similar investigations to the one described here, whe in the field of alkaline cements (26) or in the field of zeolites (27).*

Paralelamente, los resultados de la presente investigación también han puesto de manifiesto que el anión que acompaña al álcali en la disolución activadora ejerce, igualmente, un efecto importante en el desarrollo de las reacciones que se dan en los sistemas estudiados y, consecuentemente, en las características mineralógicas y microestructurales de los materiales sintetizados. Sin embargo, y dado que el efecto de silicatos solubles y carbonatos ya fue objeto de discusión de un trabajo previo (14), la discusión del presente trabajo se centra en la comparación de sodio y potasio como elementos que participan y condicionan el desarrollo de la microestructura de las cenizas volantes activadas.

En este sentido, y dado que la primera etapa de la reacción está controlada por la capacidad del compuesto alcalino para disolver a la ceniza volante y producir pequeñas especies reactivas de silicatos y aluminatos, sería razonable pensar que, en el caso de los hidróxidos de sodio y potasio, fuera el KOH el que presentase una mayor actividad disolvente debido a su superior alcalinidad. Sin embargo, la realidad demuestra que es el NaOH el que posee mayor capacidad de liberación de monómeros de silicato y aluminato.

Al igual que Park *et al.* (27), nosotros pensamos que la diferencia en el tamaño del ión es un factor determinante que interviene en la cinética de las reacciones y que los cationes de sodio, por ser de menor tamaño que los de potasio, tienen una mejor aptitud a la zeolitización.

La Figura 7 es un ejemplo muy significativo que confirma la tesis, expuesta ya, que pone de manifiesto, una vez más (28), la capacidad de los cationes  $\text{Na}^+$  para estabilizar las "Sub-building units" (especialmente anillos de seis miembros) en las estructuras zeolíticas. También esta capacidad se incrementa con la concentración de  $\text{OH}^-$  en el sistema y con el tiempo de curado térmico. Sin embargo, no se puede elaborar una figura similar a la Figura 7 con los datos de difracción de rayos X procedentes de los

*At the same time, the results of this research have also revealed that the anion that accompanies the alkali in the activator solution equally exerts an important effect on the development of reactions that occur in the systems being studied and consequently in the mineralogical and microstructural characteristics of synthesized materials. However, as the effect of soluble silicates and carbonates has already been the object of discussion in earlier work (14), the discussion of this paper concentrates on the comparison of sodium and potassium as elements that take part in and determine the development of the microstructure of activated fly ash.*

*In this respect and given that the first stage of the reaction is controlled by the aptitude of the alkaline compound to dissolve the solid fly ash network and to produce small reactive species of silicates and aluminates, it would be reasonable to think that in the case of sodium and potassium hydroxides, it should be KOH the compound showing greater dissolvent activity due to its higher level of alkalinity. Nevertheless, reality demonstrates that it is NaOH that possesses a greater capacity to liberate silicate and aluminate monomers.*

*Like Park et al. (27), we believe that the ion size difference is a determinant factor that intervenes in the kinetics of the reactions and that the sodium cations have better zeolitization capabilities because they are smaller than potassium cations.*

*Figure 7 is a very significant example that confirms the thesis put forward as it demonstrates once again (28) the capacity of the  $\text{Na}^+$  cations to stabilize the sub-building units (especially six-membered rings) of zeolite frameworks. In addition this capacity increases with  $\text{OH}^-$  concentration in the system and also with the thermal curing time. However a figure similar to Figure 7 cannot be reproduced with X-ray diffraction data from systems activated with potassium (see Figure 1, solutions D, E*

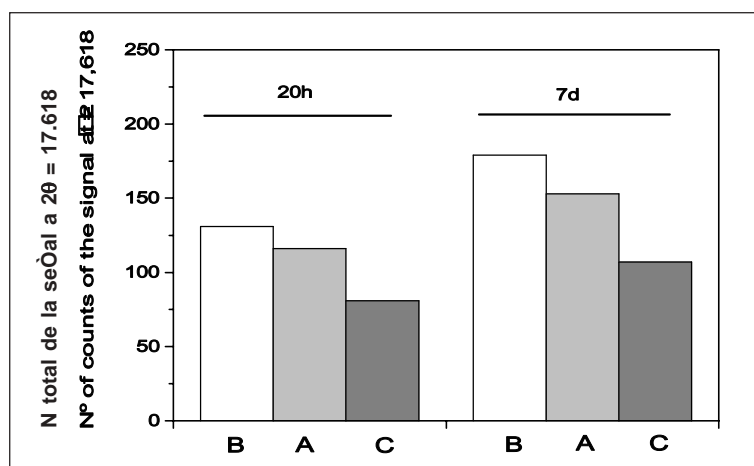


Figura 7.- Intensidad de difracción de los picos de rayos X asociados a la presencia de herchelita respectivamente obtenida con las disoluciones A, B y C. Izquierda 20 h a 85 °C; derecha 7 días a 85 °C.

*Figure 7.- X-ray diffraction intensity of herschelite lines respectively obtained with solutions A, B and C. Left 20 hours at 85 °C; right 7 days at 85 °C.*



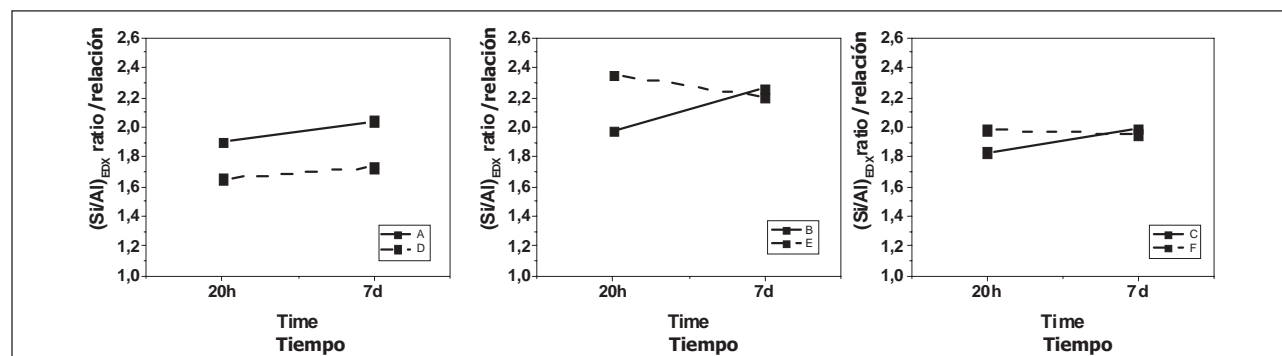


Figura 8.- Evolución en el tiempo de la relación Si/Al del precursor zeolítico. Efecto comparativo de las disoluciones de sodio frente a las de potasio.

Figure 8.- Evolution over time of the Si/Al ratio of the zeolite precursor. Comparative effect of sodium versus potassium solutions.

sistemas activados con potasio (ver Figura 1, disoluciones D, E y F), porque las zeolitas que cristalizan en los sistemas activados con compuestos de potasio sólo cristalizan a nivel de trazas, con independencia de la concentración de iones hidroxilo presentes y con independencia, también, del tiempo de curado térmico. Además, la zeolita detectada en los sistemas de 20 horas de curado térmico (chabazite-K), no se detecta en ninguno de los sistemas de 7 días, lo que podría sugerir una cierta situación de inestabilidad composicional debido a la lentitud con la que se desarrollan estos sistemas.

Finalmente, la Figura 8 ratifica la idea principal de esta investigación según la cual el tipo de catión empleado en el proceso de activación de las cenizas volantes (sodio o potasio) juega un papel fundamental en el desarrollo cinético de las reacciones. Dicha figura muestra el paulatino enriquecimiento en silicio que, con el tiempo, sufre el gel prezeolítico en el caso de los sistemas activados con sodio y que ya fue observado en trabajos previos (10, 11). En el caso de los sistemas activados con potasio esta evolución no se manifiesta con tanta claridad.

## 5. CONCLUSIONES

De los resultados de la presente investigación se concluye que la concentración de  $\text{OH}^-$  existente en las disoluciones alcalinas juega un papel esencial en la etapa de disolución de la sílice y la alúmina reactiva de las cenizas volantes. Los álcalis, sin embargo (sodio/potasio), ejercen un papel regulador de la cinética de las reacciones. Así, el  $\text{K}^+$ , por su superior tamaño respecto al sodio, induce una menor velocidad de cristalización de las zeolitas y, por lo tanto, una más lenta evolución del gel prezeolítico, lo que a su vez explica que la activación de las cenizas volantes llevadas a cabo con compuestos de potasio generen matrices cementantes con estructuras más porosas y, por lo tanto, menos resistentes desde el punto de vista mecánico.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica, MEC (proyecto BIA2004-04835). A. Fernández-Jiménez también agradece al CSIC la financiación del contrato I3P ((REF. 13P-PC2004L) co-financiado por el Fondo Social Europeo.

and F), because zeolites that crystallize in systems activated with potassium compounds crystallize at trace level; regardless not only of the hydroxyl ion concentration present but also the thermal curing time. In addition, the zeolite detected in the 20-hour thermally cured systems (chabazite), is not detected in any of the 7-day systems, which might suggest a certain situation of compositional instability due to the slowness with which these systems develop.

Finally, Figure 8 ratifies the main idea of this investigation, according to which the type of cation used in the fly ash activation process (sodium or potassium) plays a fundamental role in the kinetic development of the reactions. This figure shows the gradual enrichment in silicon that, over time, is suffered by the prezeolitic gel in the case of systems activated with sodium (and that was previously observed in earlier works (10, 11). In the case of the systems activated with potassium, this evolution is not demonstrated quite so clearly.

## 5. CONCLUSIONS

From the results of this investigation it can be concluded that the  $\text{OH}^-$  concentration existing in alkaline solutions plays a fundamental role in the initial dissolution step of silica and alumina from the fly ash. However the alkalis (sodium / potassium) perform a regulatory role in reaction kinetics. Therefore, due to the larger size of  $\text{K}^+$  compared to  $\text{Na}^+$ , it induces a lower crystallization speed of the zeolites and hence a slower development of prezeolitic gel. This in turn explains that the activation of fly ash carried out with Potassium compounds generate cementitious matrixes with more porous structures and therefore are less resistant from a mechanical point of view.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Directorate General of Scientific and Technical Research, MEC (project BIA2004-04835). A. Fernandez-Jimenez thanks the to the CSIC for the I3P contract ((REF. 13P-PC2004L) co-financed by the European Social Fund.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) A. Palomo, M-W. Grutzeck, M. T. Blanco, «Alkali-activated fly ashes a cement for the future», *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29 (1999), pp. 1323-1329.
- (2) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, «Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics». 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement (Durban, South Africa), Vol. 3 (2003), pp. 1332-1340.
- (3) V. D. Glukhovskiy, *Soil silicates*. Gosstroy publish, Kiev, 1959. (In Russian.)
- (4) J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, «The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinite-based geopolymers», *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89 (2002), pp. 63-73.
- (5) P. V. Krivenko, «Alkaline Cements». Proceed. First Intern. Conf. Alkaline cements and Concretes, Kiev, Vipol publish (1994), pp. 11-129.
- (6) D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw, B. V. Rangan, «Brief Review of Development of geopolymer Concrete». 8th CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. Las Vegas (USA), 2004.
- (7) A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, C. López-Hombrados, J. L. Lleyda, «Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete». 8th CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Las Vegas (USA), Supplementary Volume (2004), pp. 545-558.
- (8) A. Palomo, P. F. G. Banfill, A. Fernández-Jiménez, D. S. Swift, «Properties of alkali activated fly ashes determined from rheological measurements», *Adv. Cem. Res.*, Vol. 17 (2005), pp. 143-151.
- (9) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, «Engineering properties of alkali activated fly ash concrete», *ACI Mat. Journal* (in press, 2006).
- (10) A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados J. Sanz, «Alkaline activation of fly ashes. A <sup>29</sup>Si NMR study of the reaction products», *J. Am. Ceramic. Soc.*, 87 (6) (2004), pp. 1141-1145.
- (11) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, «Alkali activated fly ashes. Structural studies through Mid-Infrared Spectroscopy», *Microporous & Mesoporous Mat.*, 86 (2005), pp. 207-214.
- (12) A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, «Microstural development of alkali-activated fly ash cement. A descriptive model», *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005), pp. 1204-1209.
- (13) A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado, «Geopolymers: same basic chemistry, different microstructures», *Mater. Construcc.*, Vol. 54 (2004), pp. 77-91.
- (14) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, «Microstructure of alkali activated fly ash mortars: effect of the activator», *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005), pp. 1984-2054.
- (15) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, «Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements», *Fuel.*, 82(2003), pp. 2259-2265.
- (16) M. Criado, *Inmovilización de residuos tóxicos en matrices de cenizas volantes activadas alcalinamente*. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (España) (in progress).
- (17) M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, «Alkali activation of fly ashes. Effect of curing conditions on the nature of the reaction products», *Fuel.*, 84 (2005), pp. 2048-2054.
- (18) Norihio Murayama, Hideki Yamamoto, Junji Shibata, «Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction», *Int. J. Miner. Process*, Vol. 64 (2002), pp. 1-17.
- (19) C. Yip Ka-Bik, *The role of calcium in geopolymerisation*. Doctoral thesis, University of Melbourne (Australia).
- (20) X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana, «Sintesis of zeolites from coal fly ash: on overview», *Inter. National J. of Coal Geology*, 50 (2002), pp. 413-423.
- (21) M. Grutzeck, K. Atephen, M. DiCola, «Zeolite formation in alkali-activated cementitious systems», *Cem. Concr. Res.*, Vol. 34, nº 6 (2004), pp. 949-955.
- (22) R. Aiello, C. Collola, R. Sersale, «Molecular sieves; Advances in chemistry series 101», *Am. Che. Soc.*, Washington D. C. (1971), p. 102.
- (23) E. M. Flanigen, «Molecular sieves; Advances in chemistry series», *Am. Che. Soc.*, 121, Washington D. C. (1973), p. 119.
- (24) P. V. Krivenko, «Alkali cements». First International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Ukraine, Kiev (1994), pp. 12-129.
- (25) J. S. J. van Deventer, Hua Xu, «The geopolymerisation of alumino-silicate minerals». *Int. J. Miner. Process*, 59 (2000), pp. 247-266.
- (26) A. Buchwald, Ch. Kaps, M. Hohman, «Alkali-activated binder and pozzolan cement binder-compete binder reaction or Two sides of the same story». Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Durban, South Africa (2003), pp. 1238-1246.
- (27) Man Park, Choong Lyeal Choi, Woo Taik Lim, Myung Chul Kim, Jyung Choi and Nam Ho Heo, «Molten-salt method for the synthesis of zeolite molten-salt system», *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 37 (2000), pp. 81-89.
- (28) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Ed. Malabar (Florida), Robert E. Krieger Publishing Company, 1984. ISBN 0-89874-648-5.

\* \* \*

# "Geopolimeros": una única base química y diferentes microestructuras

## "Geopolymers": same basic chemistry, different microstructures

A. PALOMO, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. CRIADO

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Persona de contacto/Corresponding author: palomo@ietcc.csic.es

Fecha de recepción: 24-IX-03

Fecha de aceptación: 8-III-04

ESPAÑA

### RESUMEN

*Este trabajo describe el efecto de determinadas variables de trabajo sobre la evolución microestructural de sistemas basados en cenizas volantes térmica y alcalinamente activadas. Los resultados demuestran que el principal producto de reacción en el proceso de activación (en todos los sistemas estudiados) es un aluminosilicato amorfo con características de gel y con estructura tridimensional. Sin embargo el tipo y la concentración del activador usado, así como el envejecimiento natural de los materiales y el origen diferente de las materias primas han demostrado también ser variables que afectan sustancialmente al desarrollo microestructural de los "geopolimeros" sintetizados, especialmente desde el punto de vista morfológico.*

### SUMMARY

*The present paper describes the effect of certain working variables on the microstructural evolution of oven-dried, alkali-activated fly ash. The results show that the main reaction product in the activation process (in all the systems studied) is an amorphous aluminosilicate gel with a three-dimensional structure. Nonetheless, the type and concentration of the activator used as well as the natural ageing of the materials and origin of the prime materials were also found to have a substantial impact on microstructural development in the "geopolymers" synthesised, particularly from the morphological standpoint.*

**PALABRAS CLAVE:** ceniza volante, metacaolín, activación alcalina, microestructura.

**KEYWORDS:** fly ash, metakaolin, alkaline activation, microstructure.

### 1. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que la activación alcalina de escorias de alto horno produce el fraguado y el endurecimiento de las mismas, como si de un cemento Portland se tratara (1-3). Completamente diferente, sin embargo, es la activación alcalina de cenizas volantes. En este caso se habla de un proceso químico por el cual el componente vítreo de este subproducto industrial se transforma también en un material compacto caracterizado por sus excelentes propiedades ligantes y el magnífico desarrollo de propiedades mecánicas,

### 1. INTRODUCTION

*When blast furnace slag is alkali-activated it is known to set and harden in much the same way as Portland cement does (1-3). The alkali-activation of fly ash, however, is completely different. In this case, the chemical process involved converts the vitreous component of this industrial by-product into a compact material characterised not only by its Portland*



como si se tratara de un cemento Portland, pero también caracterizado por determinadas propiedades específicas de las cerámicas y las zeolitas (4-8).

Es más, el material en estado fresco es perfectamente trabajable, permitiendo usar bajas relaciones líquido/sólido. Desde el punto de vista microestructural los productos finalmente obtenidos dependen de la disolución inicial en la que se disuelve la ceniza y de la condensación de las especies iónicas formadas. En este proceso los geles tixotrópicos generados polimerizan hasta alcanzar su forma final (9-12).

Este trabajo está relacionado con los distintos "geopolímeros" que se obtienen a partir de las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón. La solidificación de las cenizas activadas se piensa que es una consecuencia de un conjunto de procesos disolución-condensación en los que se estabiliza una estructura tridimensional de tetraedros de silicatos rodeados por tetraedros de aluminatos y distribuidos al azar (11-12). Estos sistemas en los que la red está negativamente cargada debido a la incorporación de las unidades tetraédricas  $\text{AlO}_4$  requieren de las correspondientes cargas positivas que compensen el balance de cargas y que son aportadas por los cationes alcalinos que se incorporan en la matriz del "geopolímero".

## 2. OBJETIVO

El principal objetivo de la presente investigación fue el de demostrar que los "geopolímeros" constituyen una familia de materiales con una base química común pero con diferentes microestructuras. Con el objeto de alcanzar este objetivo general, en el momento de planificar la experimentación a realizar se tuvieron en consideración un conjunto de variables de trabajo: tipo de activador, concentración del activador, envejecimiento del "geopolímero" y naturaleza de las materias primas de partida.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

La mayoría de la experimentación llevada a cabo en este trabajo se ha realizado con una ceniza volante tipo F procedente del sur de España. El análisis químico de la ceniza se da en la Tabla 1; y algunas de sus características físicas se pueden observar en las Tablas 2 y 3. Un aspecto general de la microestructura de la ceniza, así como algunos detalles de la misma pueden observarse en la Figura 1.

Esta ceniza es básicamente un material vítreo con algunas fases cristalinas minoritarias tales como la

*cement-like binding properties and mechanical strength, but by certain specific properties typical of ceramic materials and zeolites as well (4-8).*

*In addition, the fresh material is readily workable even at low liquid/solid ratios. From the microstructural standpoint, the final products obtained depend on the initial solution in which the ash is dissolved and the condensation of the unstable ionic species formed. The initial thixotropic gels are polymerised to their final form in this process (9-12).*

*This paper deals with the different "geopolymers" obtained from a coal combustion by-product. The solidification of activated fly ash is thought to be the result of a series of solution-polycondensation processes that stabilise in the form of a randomly arranged three-dimensional network of corner-linked silicate and aluminate tetrahedra (11-12). The alumino-silicate skeleton of these systems bears a negative charge - generated by the inclusion of the  $\text{AlO}_4$  tetrahedra - which is balanced by the alkaline cations, which are therefore tightly bound to the "geopolymer matrix".*

## 2. OBJECTIVE

*The primary objective of the present study was to show that "geopolymers" comprise a family of materials with the same basic chemical composition but different microstructures. With this overall objective in mind, the experimental design was formulated taking account of a series of working variables, namely: activator type and concentration, "geopolymer" ageing and nature of prime materials.*

## 3. EXPERIMENTAL AND RESULTS

*Most of the experiments were conducted with type F fly ash from southern Spain. The chemical analysis of the ash is given in Table 1 and some of its physical properties in Tables 2 and 3. Figure 1 shows an overview as well as certain details of ash microstructure.*

*This ash is essentially a vitreous material with certain minority crystalline phases such as mullite,*

TABLA 1/TABLE 1

Composición química de la ceniza volante  
Chemical composition of the fly ash

Óxido Oxide	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	L.O.I*	Insol.
%	54.42	26.42	7.01	3.21	1.79	0.59	3.02	0.01	2.19	0.78

L.O.I. = Pérdida por calcinación/Loss on ignition

Insol. = Residuo insoluble /Insoluble residue

TABLA 2/TABLE 2

Finura de la ceniza volante por tamizado  
Fly ash fineness by sieving

Luz del tamiz Mesh light of sieves	% retenido % retained
210 µm	1.02
125 µm	4.27
90 µm	1.63
45 µm	14.23
<45µm	78.86

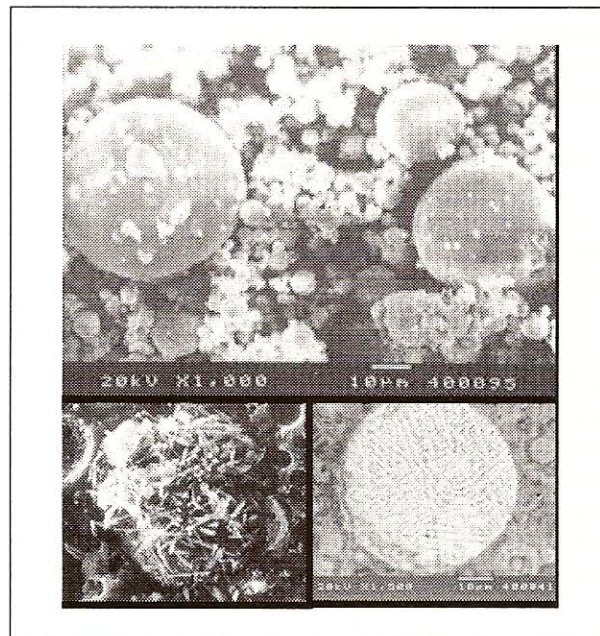


Figura 1.-Ceniza volante original.

Figure 1.- Starting fly ash.

TABLA 3/TABLE 3

Densidad y superficie específica  
Density and specific surface

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )/Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.33
Blaine (m <sup>2</sup> /kg)/Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	202
BET (m <sup>2</sup> /kg)/BET (m <sup>2</sup> /kg)	510

mullita, el cuarzo y la magnetita. El contenido de sílice reactiva es aproximadamente del 45%.

### 3.1. Efecto del tipo de activador sobre la microestructura del producto final

Fueron utilizadas cuatro disoluciones alcalinas diferentes para activar la ceniza volante: a) disolución de KOH, b) disolución de NaOH, c) mezcla de disolución de NaOH con "waterglass" (85%+15% respectivamente), d) mezcla de lentejas de NaOH con "waterglass" (15%+85%).

quartz and magnetite. Reactive silica accounts for approximately 45% of the content.

### 3.1. Impact of activator on the microstructure of the final product

Four different alkaline solutions were used to activate the fly ash: 1) KOH solution, b) NaOH solution, c) mixture of NaOH solution and "waterglass" (85%+15%, respectively), d) mixture of NaOH pellets and waterglass (15%+85%).



La totalidad de los activadores alcalinos se prepararon con productos químicos comerciales de uso común en el laboratorio. La concentración de las cuatro disoluciones activadoras se mantuvo constante y equivalente a la concentración de una disolución alcalina de 8M en MOH.

El procedimiento seguido en todos los casos para la preparación de los "geopolímeros" fue el de mezclar la ceniza volante con la disolución activadora y posterior curado de la pasta resultante en estufa a 85 °C durante 20 horas. El material obtenido fue estudiado por microscopia electrónica de barrido.

#### a) KOH (8M)

En la Figura 2 se muestra la microestructura de un sistema activado con KOH 8M. Cuando la potasa ataca al componente vítreo de la ceniza el producto de reacción permanece adherido a las partículas originales de la ceniza. No hay dispersión del producto alrededor del sistema y, consecuentemente, muchos huecos y poros permanecen sin rellenar. En dicha Figura 2 se puede observar una cantidad relativamente alta de poros así como de partículas de ceniza sin reaccionar.

Otra información interesante extraída del estudio microscópico es la relativa a la composición química del producto de reacción: silicoaluminato potasio con una relación Si/Al = 1,7-1,8 y con una relación K/Al = 0,8-0,9.

#### b) NaOH (8M)

Cuando el activador alcalino es una disolución de hidróxido sódico se puede observar también un número de poros relativamente alto y un conjunto de

*All the alkali activators were prepared with standard commercial laboratory chemicals. The concentration of the four activating solutions was constant and equivalent to the concentration of an 8M MOH solution.*

*The procedure followed to prepare all the "geopolymers" was to mix the fly ash with the activating solution and oven-dry the resulting paste for 20 hours at 85 °C. The material obtained was studied under an scanning electron microscope.*

#### a) 8M KOH

*Figure 2 shows the microstructure of a system activated with 8M KOH. When the potash attacks the vitreous component of the ash the reaction products remain essentially "bound" to the spherical particles comprising the ash. As the product does not spread throughout the system, many voids and pores are not filled, leading to a relatively large number of empty pores and unreacted fly ash particles, as illustrated by the images in Figure 2.*

*Another interesting fact afforded by the microscopic study is the chemical composition of the reaction product: potassium silicoaluminate with a Si/Al ratio of around 1.7-1.8 and a K/Al ratio on the order of 0.8-0.9.*

#### b) 8M NaOH

*When the alkali activator is a sodium hydroxide solution, the result is also a product with a relatively large number of pores and a series of hollow spheres.*

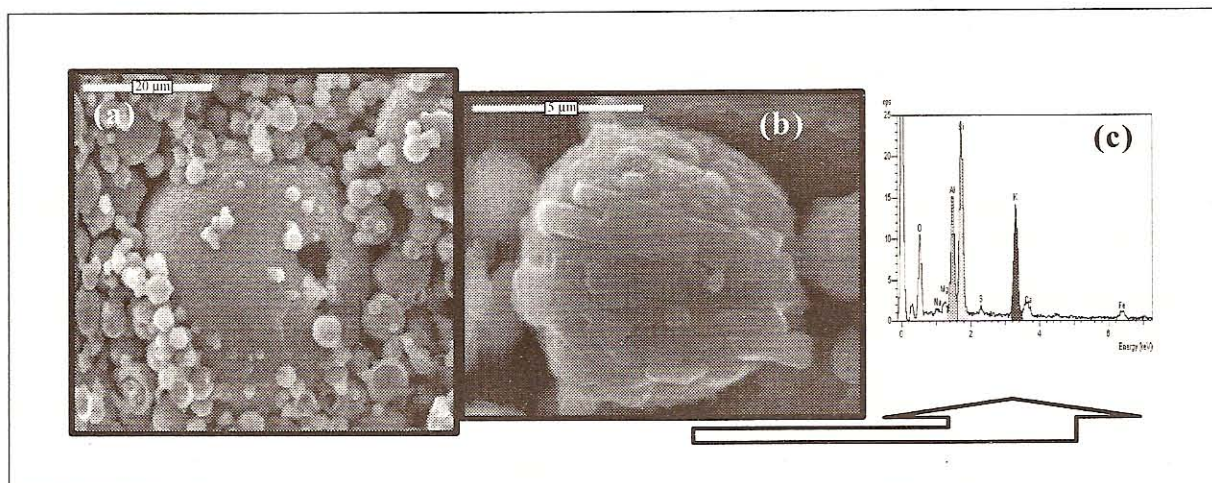


Figura 2.- (a) Ceniza volante activada con KOH 8M, (b) detalle del producto de reacción (c) análisis elemental.

Figure 2.- (a) Fly ash activated with an 8M KOH dissolution, (b) detail of the reaction product, (c) elemental analysis.



esferas huecas. Sin embargo, en este caso, el producto de reacción se desprende de las esferas individuales formando una masa sólida heterogéneamente distribuida en contacto con partículas que no han reaccionado. También es interesante observar cómo algunas esferas de ceniza están parcialmente recubiertas por productos de reacción, lo cual podría sugerir que la precipitación de los productos de reacción puede formar, en un breve espacio de tiempo, una película sobre partículas sin reaccionar que dificultaría su posterior activación (ver Figura 3). Este hecho podría justificar el moderado grado de reacción alcanzado por este tipo de sistemas y previamente observado en otras investigaciones (13).

En estos sistemas de cenizas activadas con NaOH la presencia de pequeñas cantidades de zeolitas cristalinas del tipo herschelita ha sido igualmente detectada (Figura 4). Estas partículas cristalinas son más ricas en

*Nonetheless, in this case the reaction product is released from the individual spheres to form an unevenly distributed solid mass in contact with unreacted particles. It is likewise interesting to note that some ash spheres are partially covered by reaction product, suggesting that in a very short period of time, precipitating reaction products may form a film over unreacted particles, hindering any subsequent activation (see Figure 3). This would explain the merely moderate degree of reaction observed in such systems in earlier research (13).*

*Small amounts of crystalline zeolites such as herschelite were also detected in these NaOH-activated fly ash systems (Figure 4). These crystalline particles have a higher Si content than the rest of the matrix (the*

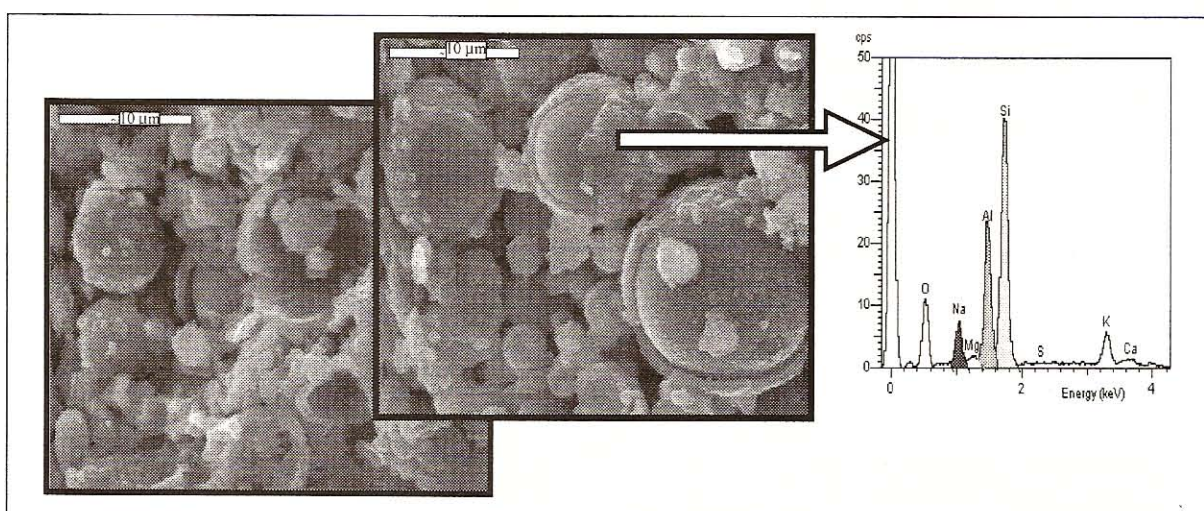


Figura 3.- Ceniza activada con NaOH 8M, aspecto general y análisis elemental del producto de reacción.

*Figure 3.- Fly ash activated with an 8M NaOH solution, general aspect, and elemental analysis of the reaction product.*

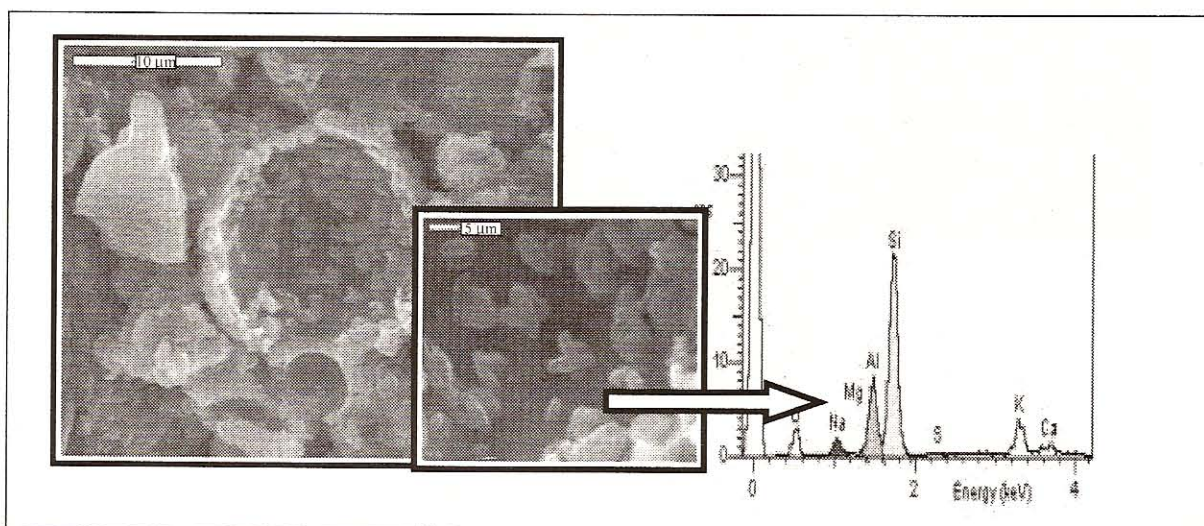


Figura 4.- Zeolitas cristalinas formadas en el sistema. Análisis elemental de los cristales de zeolitas.

*Figure 4.- Crystalline zeolites developed in the system. Elemental analysis of zeolitic crystals.*



Si que el resto de la matriz (la relación Si/Al de estos cristales es 2,35 y la relación Si/Al del producto mayoritario de reacción es 1,9-2,0).

#### c) NaOH 10M (85%) + Waterglass (15%)

La adición de una pequeña cantidad de waterglass (15%) a la disolución activadora estimula la formación de microestructuras como la que se muestra en la Figura 5. En estas micrografías se puede observar la precipitación de un producto de reacción denso y compacto (más denso y compacto que el observado en los casos anteriores). Adicionalmente se observan algunos depósitos ricos en sílice (Si/Al=2,7) aleatoriamente distribuidos en la matriz, y algunas microfisuras.

#### d) NaOH 12.5M (15%) + Waterglass (85%)

Cuando la cantidad de waterglass añadida al sistema aumenta hasta el 85% la morfología de la matriz sufre un cambio radical (Figura 6). El geopolímero formado en este caso parece un vidrio: ausencia casi total de poros y microestructura uniforme.

Este tipo de microestructura sólo se ve interrumpida por la presencia de partículas de ceniza que todavía no han reaccionado o por la presencia de huellas de esferas de ceniza y/o también por la presencia de microfisuras.

*Si/Al ratio of these crystals is 2.35 whilst compared to a ratio of 1.9-2.0 in the main reaction product).*

#### c) 10M NaOH (85%) + Waterglass (15%)

*The addition of a small amount of waterglass (15%) to the activating solution prompts the formation of microstructures such as shown in Figure 5. The precipitation of a dense and compact reaction product (denser and more compact than observed in the preceding cases) can be seen in these micrographs. Certain randomly distributed silica-rich deposits (Si/Al=2.7) are also observed in the matrix, along with some microcracking.*

#### d) 12.5 M NaOH (15%) + Waterglass (85%)

*When the amount of waterglass added to the system is raised to 85%, matrix morphology undergoes a radical change (Figure 6). The geopolymer formed in this case is similar to glass, i.e., with a near absence of pores and a uniform microstructure.*

*The only discontinuities in this microstructure are ash particles that have not yet reacted, the empty shells of former ash spheres and/or microcracks.*

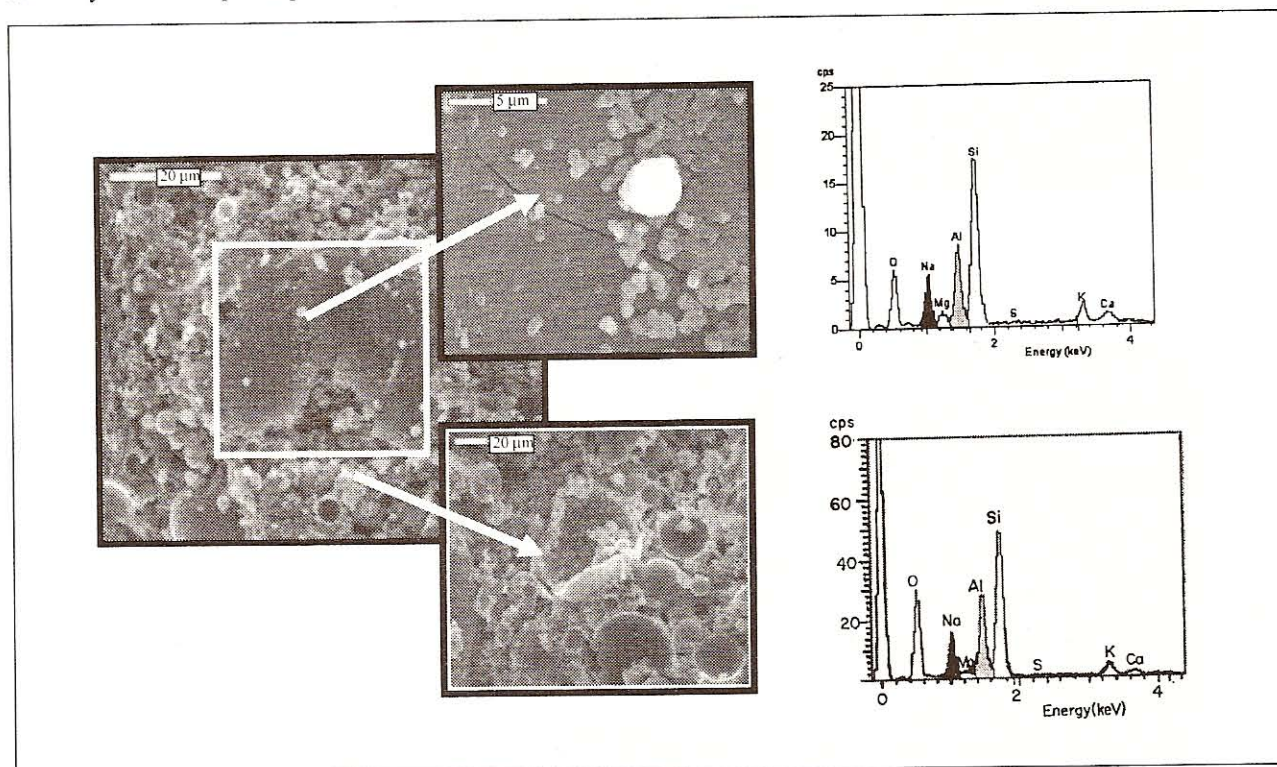


Figura 5.- Aspecto general de la microestructura de la ceniza volante activada con NaOH (85%) + waterglass (15%). Detalle y análisis elemental de las diferentes zonas de la microestructura.

*Figure 5.- General aspect of the microstructure of fly ashes activated with NaOH (85%) + waterglass (15%). Details and elemental analysis of the different areas of the microstructure.*



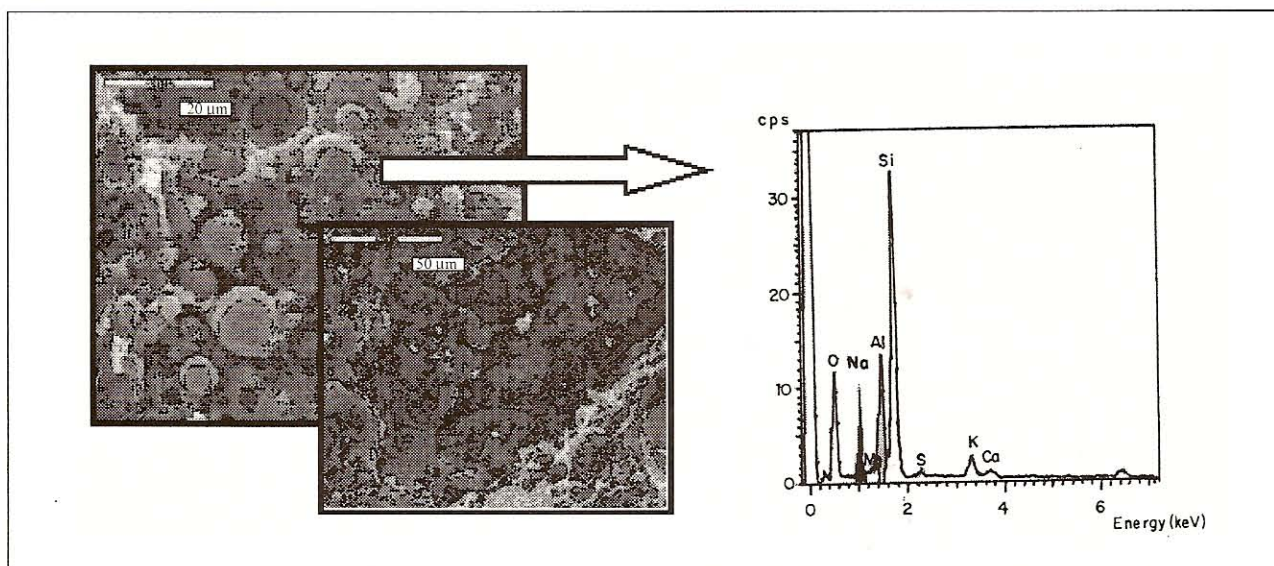


Figura 6.- Aspecto general de la microestructura de la ceniza volante activada con la disolución de NaOH (15%) + waterglass (85%). Detalle y análisis elemental del producto de reacción vítreo.

Figure 6.- General aspect of the microstructure of fly ashes activated with a dissolution of NaOH (15%) + waterglass (85%). Details and elemental analysis of the glassy reaction product.

Se considera que estas microfisuras son el resultado de un conjunto de tensiones internas que se producen en el material durante el desarrollo microestructural y que el sistema no puede absorber dada la escasez de poros en el mismo.

El contenido de Si y Na de esta matriz es superior al del resto de los geopolímeros estudiados ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,5\text{-}2,8$  y  $\text{Na}/\text{Al} = 1,5\text{-}1,6$ ).

### 3.2. Efecto de la concentración del activador

La siguiente variable de trabajo que fue tomada en consideración en el presente estudio fue la concentración del activador. Esta variable ha demostrado jugar un papel extremadamente importante a la hora de diseñar la dosificación de un mortero u hormigón de ceniza activada. Las Figuras 7 y 8 ilustran claramente las modificaciones microestructurales que se pueden inducir en el producto final de reacción como consecuencia de la variación de la concentración de álcalis en el sistema.

Ambas micrografías muestran los cambios concretos que tienen lugar en el producto de reacción al incrementar la concentración de la disolución activadora (disolución de KOH) desde 8M a 18M. Dichos cambios consisten básicamente en un incremento de la densidad de la matriz y en la formación de un material quasi-vítreo (similar al obtenido con activadores preparados a partir de mezclas de hidróxido sódico y waterglass) a medida que la concentración del activador aumenta.

Microcracks, in turn, are regarded to be the result of a series of internal stresses arising in the material as the microstructure develops, which the system is unable to absorb for the sparsity of pores.

This matrix has higher Si and Na contents than any of the other geopolymers studied ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.5\text{-}2.8$  and  $\text{Na}/\text{Al} = 1.5\text{-}1.6$ ).

### 3.2. Impact of activator concentration

The next working variable taken into account in this study was activator concentration. This parameter has proved to play an extremely important role in designing the dosage in ash-activated mortar and concrete. Figures 7 and 8 clearly illustrate the microstructural modifications that can be induced in the final reaction product by varying the alkali concentration in the system.

These micrographs depict the specific changes taking place in the reaction product when the concentration of the activating solution (KOH solution) is raised from 8M to 18M. These changes consist essentially in a rise in matrix density and the formation of a quasi-glassy material (similar to the product obtained with sodium hydroxide + waterglass activators), as the activator concentration increases.



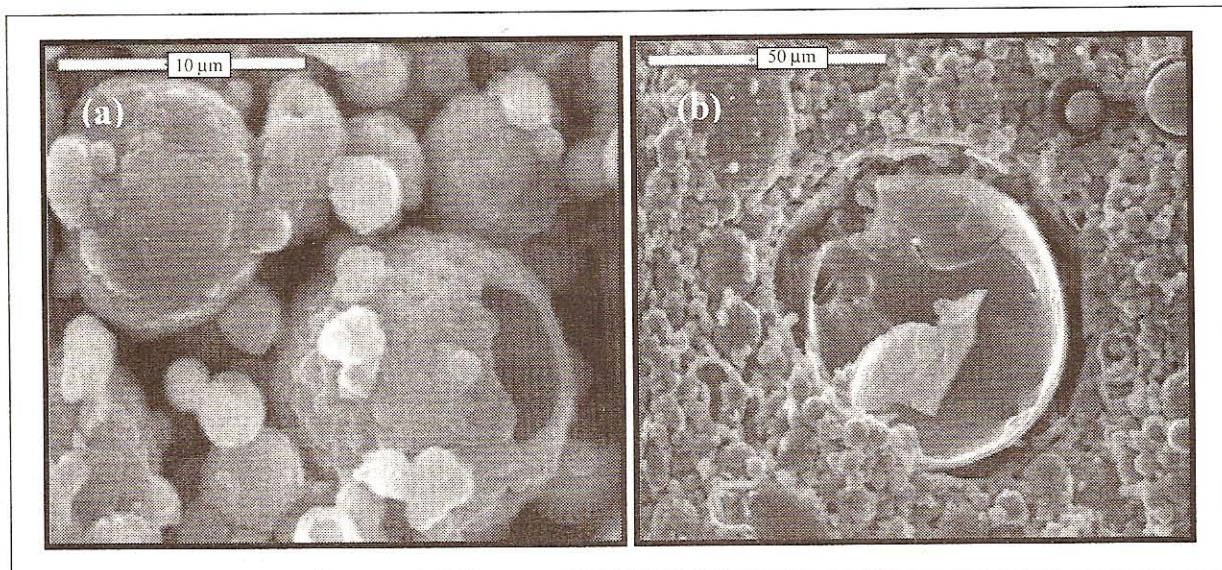


Figura 7.- (a) Ceniza volante activada con KOH (8M); (b) ceniza volante activada con KOH (18M).

Figure 7.- (a) KOH (8M) activated fly ash; (b) KOH (18M)-activated fly ash.

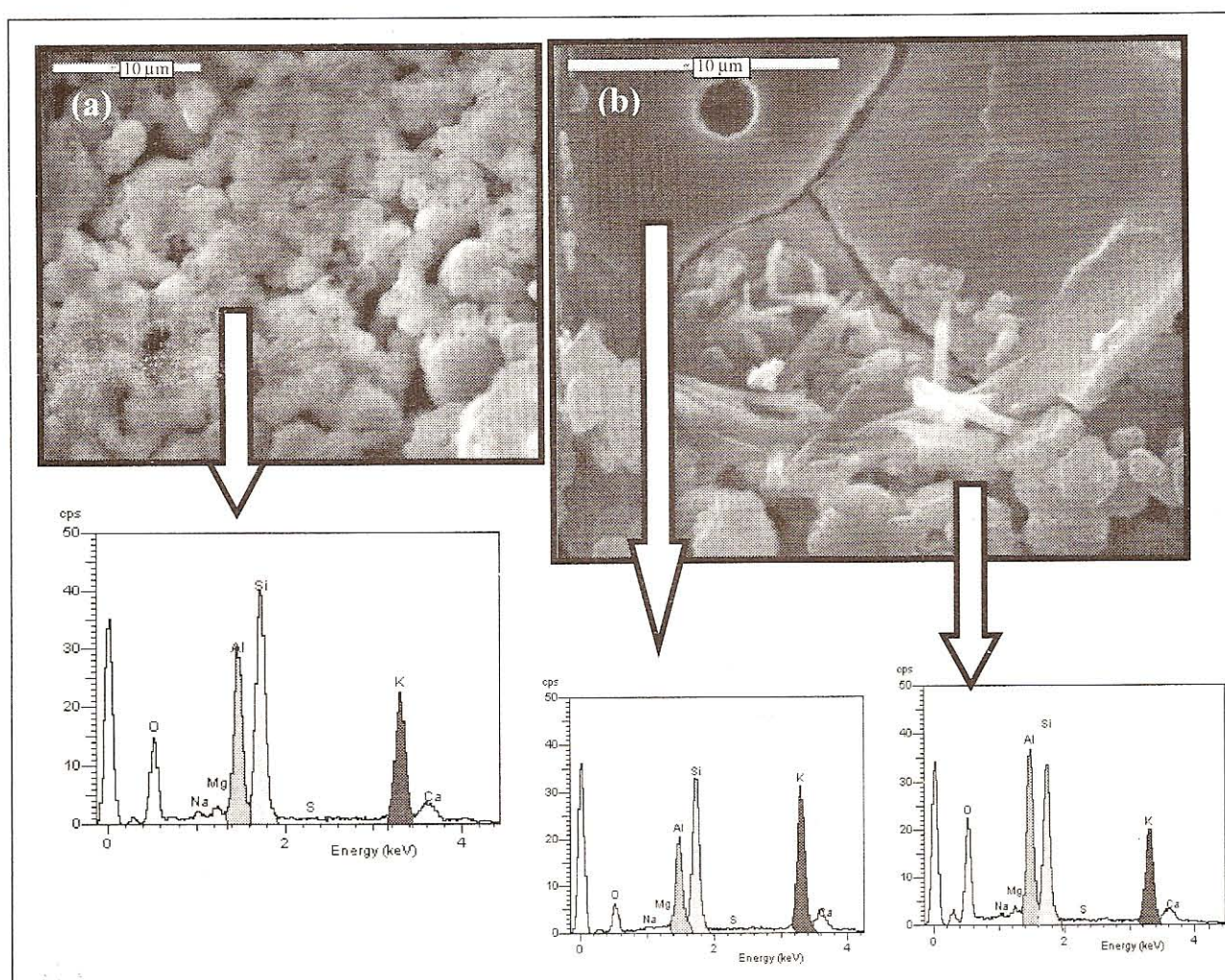


Figura 8.- (a) Ceniza activada con KOH (8M); (b) ceniza activa con KOH (18M). Detalle de los productos de reacción y análisis elemental.

Figure 8.- (a) KOH (8M) activated fly ash; (b) KOH (18M)-activated fly ash. Details of the reaction products and elemental analysis.



La Figura 8 (b) nos muestra este estado quasi-vítreo del producto de reacción generado en dicho medio altamente alcalino. También en la micrografía se pueden observar algunas microfisuras. De hecho, las microfisuras se pueden considerar como una característica particular de este tipo de microestructuras. Además también se observa la presencia de una serie de cristales con forma de aguja que probablemente corresponden a la mullita de la ceniza original que ha sido parcialmente atacada (14).

Finalmente, otra interesante conclusión extraída del estudio microanalítico de estas dos muestras de "geopolímero" (ver Figura 8) es que la cantidad de K fijada en la matriz (b) es mayor que la cantidad de K fijada en la matriz (a). La relación K/Al es de 1,4-1,5 en el caso de activar con KOH 18M, y de 0,8-0,9 para el caso de la activación con la disolución 8M.

### 3.3. Efecto del envejecimiento del material

En la Figura 9 se comparan unas microestructuras correspondientes a una ceniza recientemente activada con una disolución 8M de NaOH y térmicamente curada durante 5h a 85 °C con la misma muestra 5 años más tarde (la muestra se mantuvo durante todo ese tiempo en condiciones de temperatura y humedad ambiente).

El resultado del envejecimiento de este material es esencialmente la compactación del sistema y el aumento

*Figure 8(b) illustrates the quasi-glassy state of the reaction product generated in such a highly alkaline environment. Several microcracks can also be observed. Indeed, microcracks can be regarded to be a characteristic specific to this type of microstructures. A series of needle-shaped crystals can also be identified, which more than likely correspond to the partial attack of the mullite that was present in the original ash, as seen in the picture (14).*

*Finally, another interesting conclusion to be drawn from the microanalytic study of these two "geopolymer" samples (see Figure 8) is that the amount of potassium fixed by matrix (b) is greater than the amount fixed by matrix (a). The K/Al ratio is 1.4-1.5 when the ash is activated with 18M KOH and 0.8-0.9 when the concentration of the solution is 8M.*

### 3.3 Impact of material ageing

*Figure 9 compares the microstructure of an 8M NaOH activated ash shortly after oven-drying for 5 h at 85 °C to the microstructure of the same sample five years later (the sample was stored at room temperature and humidity in the interim).*

*The impact of material ageing is primarily system compaction and an increase in the amount of sodium*

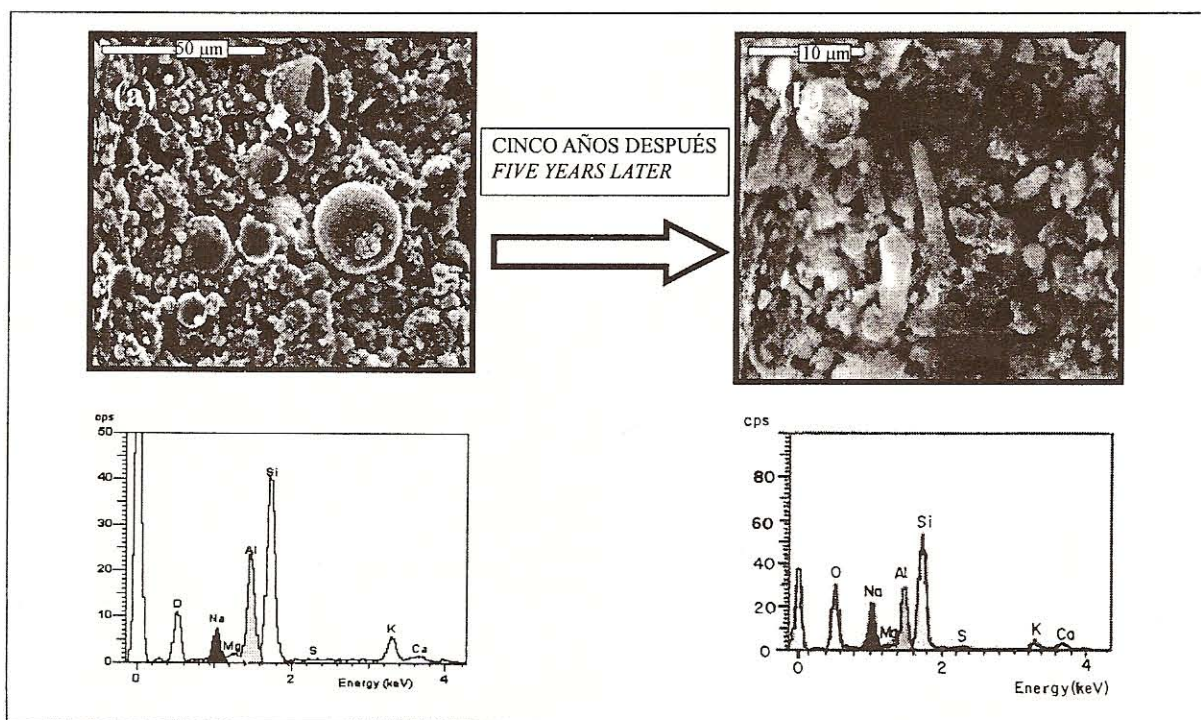


Figura 9.- (a) Ceniza volante activada con NaOH (8M) (curada 5 horas a 85 °C); (b) la misma muestra 5 años después.

Figure 9.- (a) NaOH (8M) activated fly ash (cured 5 hours at 85 °C); (b) Same sample 5 years later.



de la cantidad de sodio fijado por los productos de reacción. En las Figuras 10 y 11 se puede ver el efecto del envejecimiento de una matriz de "geopolímero" obtenido con ceniza volante activada con una disolución 8M de KOH durante 5 h a 85 °C.

Un detalle importante a destacar esta relacionado con la composición de los productos de reacción 5 años después de la preparación del material: estos productos se han hecho más ricos en silicio y potasio con el paso

fixed by the reaction products. Figures 10 and 11 show the effect of ageing on a "geopolymer" matrix obtained with 8M NaOH-activated fly ash oven-dried for 5 h at 85 °C.

One relevant fact to be stressed in connection with reaction product composition five years after the material was prepared is that the silicon and potassium content in these products grows over time. Moreover,

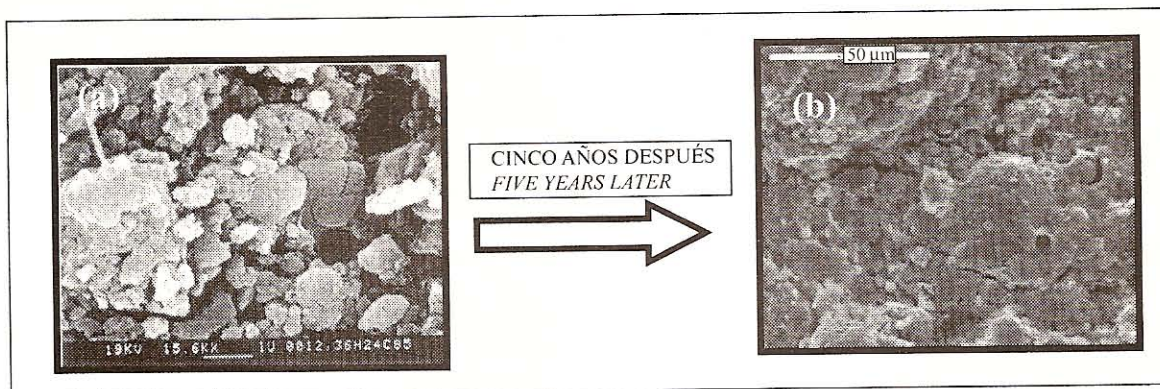


Figura 10.- Ceniza volante activada con KOH 8M (curada 5 horas a 85 °C); (b) la misma muestra 5 años después.

Figure 10.- (a) KOH (8M) activated fly ash (cured 5 hours at 85 °C); (b) Same sample 5 years later.

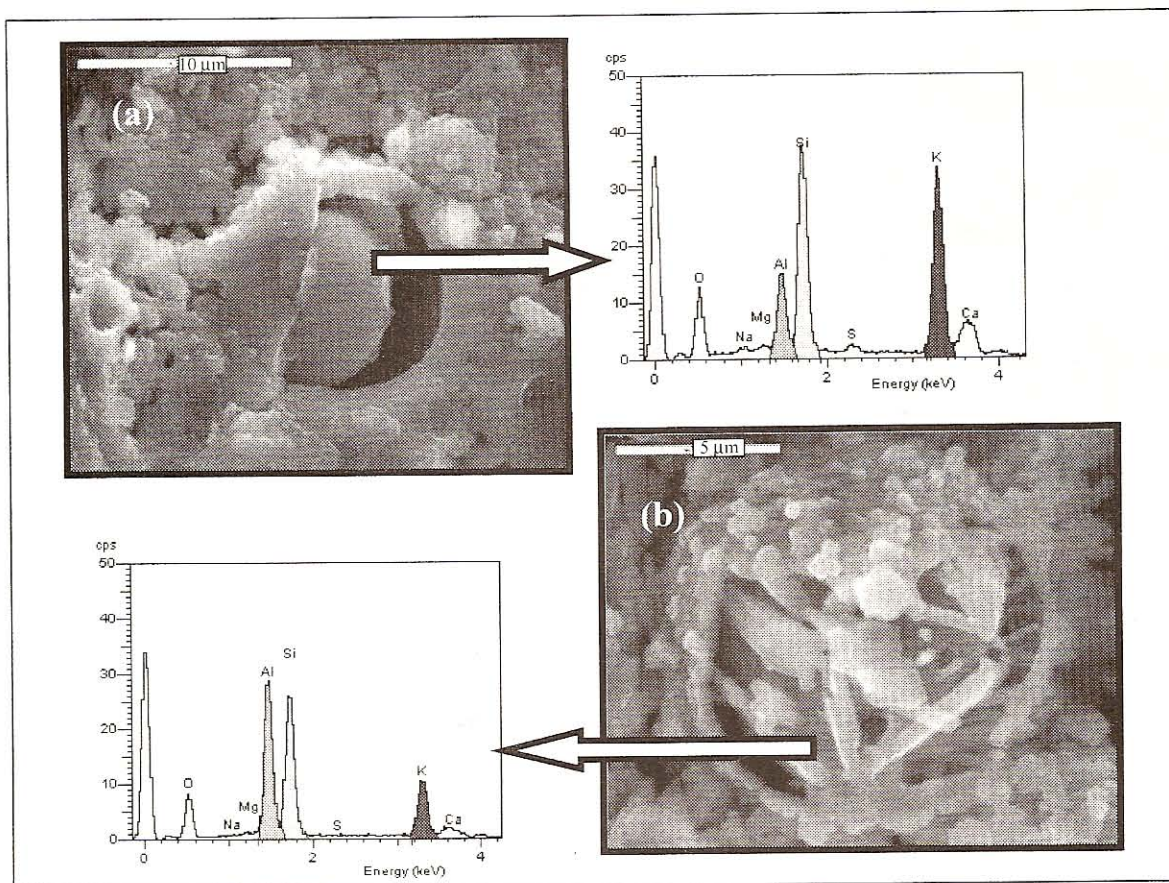


Figura 11.- Análisis elemental de la muestra envejecimiento durante 5 años: (a) principal producto de reacción; (b) Mullita atacada.

Figure 11.- Elemental analysis of 5 years aged sample: (a) Main reaction product; (b) Attacked Mullite.



del tiempo. Además la presencia de pequeños cristales con forma de aguja y ricos en aluminio, asociados a una mullita parcialmente atacada, es característica de este tipo de sistemas envejecidos.

Finalmente, en las Figuras 12 y 13 se muestra el efecto del envejecimiento de una matriz de geopolímero basado en la activación de una ceniza, 5 años después de haber sido activada con una disolución alcalina con un alto contenido en waterglass.

No se detectan cambios morfológicos significativos como consecuencia del paso del tiempo, sin embargo el "geopolímero" "viejo" ha incrementado su contenido en silicio y sodio.

*the presence of small aluminium-rich, acicular crystals corresponding to partially attacked mullite is characteristic of ageing systems.*

*Finally, Figures 12 and 13 show the effect of ageing on an activated ash five years after activation with an alkaline solution with a higher waterglass content.*

*No significant morphological changes are detected over time, although the "older" "geopolymer" has a higher silicon and sodium content.*

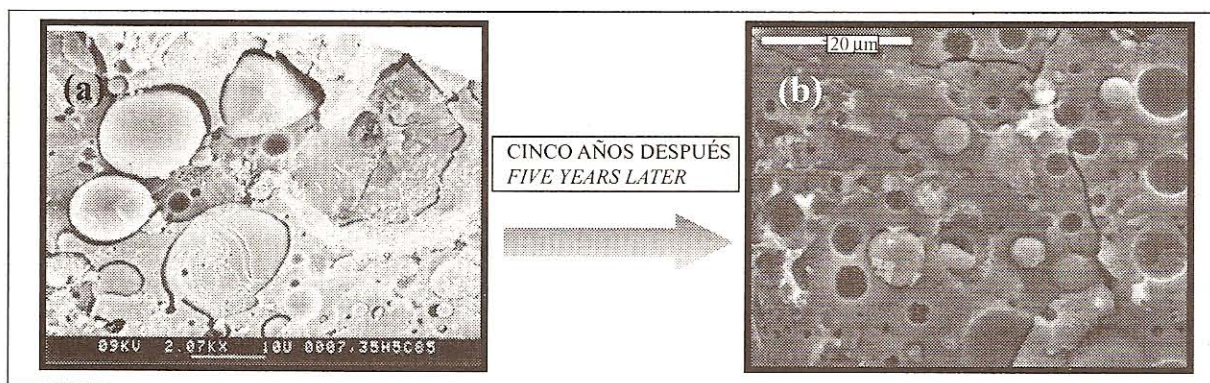


Figura 12.- Ceniza volante activada con Waterglass (85%) + NaOH en lentejas (15%), (a) curada 5 horas a 85 °C (b) 5 años después.

Figure 12.- activated fly ash with waterglass (85%) + NaOH pellets (15%) (a) cured 5 hours at 85 °C; (b) same sample 5 years later.

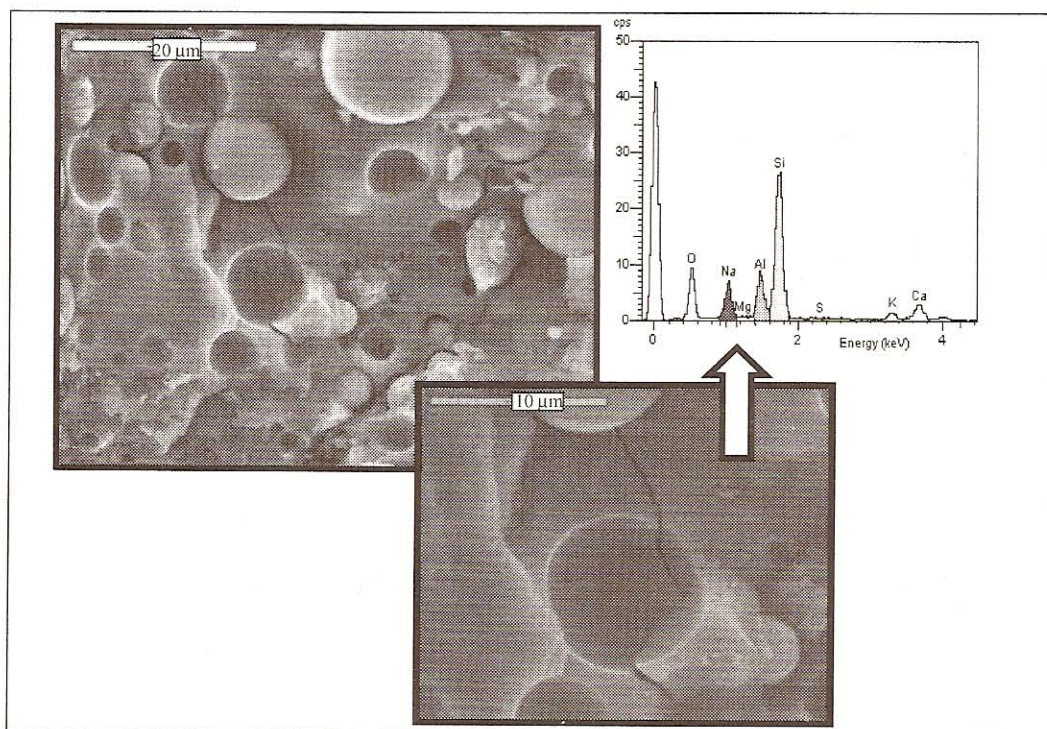


Figura 13.- Detalle de la microestructura de este material. Microfisuras. Análisis elemental de los productos de reacción, relación Si/Al = 3,5-3,6 y Na/Al ratio = 2,0-2,2

Figure 13.- Detail of the microstructure of this material. Microcracks. Elemental analysis of the reaction product: Si/Al ratio = 3,5-3,6 and Na/Al ratio = 2,0-2,2



Un hecho muy importante a tener en cuenta en opinión de los autores es la ausencia de carbonatos en estas muestras envejecidas, almacenadas en el laboratorio en condiciones de temperatura u humedad ambiente durante 5 años. La ausencia de carbonatos se piensa que esta estrechamente relacionada con el aparente incremento de compacidad del sistema. El sistema permanece suficientemente impermeable como para prevenir o reducir los procesos de carbonatación.

### 3.4. Efecto de la naturaleza de los materiales de partida

El ultimo punto de esta investigación está relacionado con el estudio del efecto de la naturaleza de los materiales de partida sobre la microestructura de los geopolímeros preparados. La totalidad de la investigación previamente descrita se llevo a cabo usando una ceniza volante como principal material de trabajo, sin embargo algunos autores trabajan con metacaolín para sintetizar los "geopolímeros".

En este sentido, pensamos que la peculiar morfología de las cenizas volantes hacen de éstas un material muy útil para el estudio de la microestructura de los sistemas "geopoliméricos". A lo largo de este proceso se ha demostrado claramente que, por medio de la microscopia electrónica, es fácil distinguir entre las partículas originales de ceniza y el principal producto de reacción ("geopolímero") o entre dichas partículas esféricas y otros compuestos minoritarios, tales como las zeolitas cristalinas, la mullita, etc.

Sin embargo, cuando se usa metacaolín como principal material de trabajo este tipo de investigación microestructural se hace mucho más difícil. Como se puede observar en las Figuras 14 (a) y 14 (b) es casi imposible distinguir el metacaolín original del "geopolímero" formado durante la activación alcalina.

*Attention is drawn to another fact that the authors regard to be very important, namely the lack of carbonates in these older samples, stored in the laboratory at room temperature and humidity for five years. The absence of carbonates is thought to be closely related to the apparent increase in system compactness, which would afford it sufficient impermeability to prevent or reduce carbonation.*

### 3.4. Impact of the nature of the initial materials

*The final question addressed in this research deals with the study of the effect of the nature of the original materials on the microstructure of the polymers prepared. All the foregoing trials were conducted using fly ash as the main prime material, even though other authors work with metakaolin to synthesise "geopolymers".*

*In this regard we feel that the peculiar morphology of fly ash makes it especially suitable for studying "geopolymer" system microstructure. It has been repeatedly shown throughout this paper that the original ash particles can be readily distinguished from the main ("geopolymer") reaction product or from other minority compounds such as crystalline zeolite, mullite, etc., under the electron microscope.*

*This type of microstructural studies are more difficult when metakaolin is used as the main prime material, however. As Figures 14 (a) and 14 (b) show, it is nearly impossible to distinguish the original metakaolin from the "geopolymer" formed during alkali activation. In another vein, the zeolite crystals found in metakaolin*

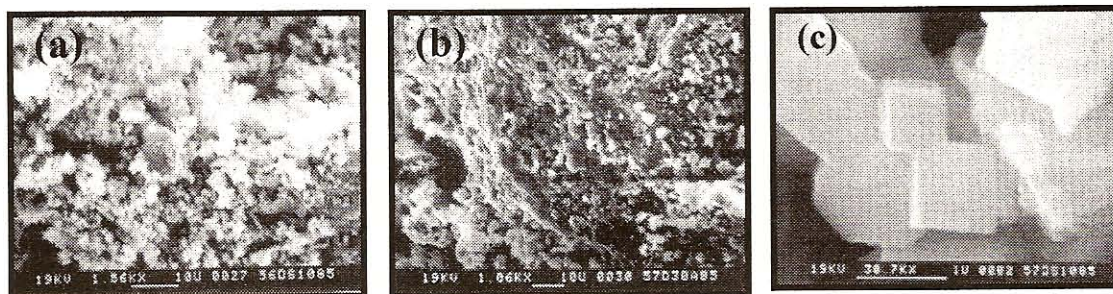


Figura 14.- (a) Metacaolín activado con una disolución de NaOH 8M (curado 10 días a 85 °C); (b) Metakaolin activado con una disolución de KOH 18M (curado 30 días a 85 °C); (c) cristales de zeolita Linde detectados en el metacaolín activado

Figure 14.- (a) Activated Metakaolin with an 8M NaOH dissolution (curing 10 days at 85 °C); (b) Activated Metakaolin with an 18M KOH dissolution (curing 30 days at 85 °C); (c) Linde crystals detected in activated Metakaolin.



Además debería destacarse que los cristales zeolíticos encontrados en el caso de la activación del metacaolín (productos minoritarios de reacción), son, a veces, muy distintos de los encontrados en el caso de las cenizas activadas. En la micrografía 14 (c) se pueden observar algunos cristales cúbicos, muy bien formados, de una zeolita llamada Linde.

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las micrografías de las Figuras 2 a 6 demuestran que cualquiera que sea el activador usado, una fracción sustancial de las microesferas que conforman el producto original se transforma en un compuesto compacto y básicamente amorfo que ocupa la mayor parte del volumen sólido del nuevo material. No obstante, las microestructuras varían dependiendo del tipo de activador utilizado. Así por ejemplo, el producto generado en la disolución de NaOH contiene un número relativamente grande de poros. Sin embargo, la incorporación de una pequeña cantidad de waterglass (15%) a la disolución activadora conlleva la obtención de una microestructura más densa y más compacta. Esta compactación está probablemente relacionada con un incremento del grado de polimerización del geopolímero, hecho que se deduce del incremento de la relación Si/Al, desde 1,9-2,0 hasta 2,5-2,7.

Un incremento sustancial de la cantidad de waterglass incorporada al sistema es responsable de la apariencia microscópica que adquiere este y que se puede observar en la Figura 6: casi ausencia total de poros (igual que muchos vidrios) y presencia de algunas microfisuras producidas por tensiones internas que se desarrollan en el material durante la formación de la microestructura.

Cuando la naturaleza del activador cambia (empleo de KOH en lugar de NaOH) la microestructura del material resultante se modifica radicalmente. La potasa ataca al componente vítreo de la ceniza tal y como era de esperar, pero los productos de reacción permanecen adheridos a las partículas esféricas originales sin que se produzca la dispersión de éstos por todo el sistema, dejando, por lo tanto, una gran cantidad de huecos vacíos en la matriz. Además, en este caso, la relación Si/Al del producto de reacción es aproximadamente 1,7-1,8, ligeramente inferior a la relación encontrada en el caso de la activación con sosa. De todos estos hechos se podría deducir que el potasio es un activador menos enérgico o más lento que el sodio.

Si la variable objeto de discusión es la concentración del activador (concentración de álcalis en el sistema de reacción), entonces se debería señalar el siguiente efecto fundamental sobre la microestructura del producto de reacción: incremento del contenido de

*activation (minority reaction products) sometimes differ widely from the crystals formed in activated fly ash. A few very well formed cubic crystals corresponding to a zeolite known as Linde can be seen in micrograph 14 (c).*

#### 4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

*The micrographs in Figures 2 to 6 show that regardless of the activator used, a substantial fraction of the microspheres that comprise the original powder are transformed into a compact, essentially amorphous and tightly bound compound that occupies much of the solid volume of the new material. Nonetheless, the microstructure varies depending on the type of activator used. Thus, for instance, the product generated when the NaOH solution is used contains a relatively large number of pores. And yet the inclusion of a small amount of waterglass (15%) in the activating solution yields a denser and more compact microstructure. This compaction is very likely related to enhanced polymerisation of the geopolymer, as may be inferred from the rise in the Si/Al ratio from 1.9-2.0 to 2.5-2.7.*

*When the reaction product ensuing from ash activation with substantial amounts of waterglass in the system is viewed under the microscope, the result is as can be observed in Figure 6: a near absence of pores (as in many types of glass) and presence of tiny microcracks produced by internal stresses arising in the material during microstructure formation.*

*A change in the nature of the activator (use of KOH instead of NaOH) leads to a radical change in the microstructure of the resulting material. Potash attacks the glassy component of the ash, as might be expected, but the reaction products bind to the original spherical particles, and do not, therefore, spread throughout the system. This means that a large number of voids in the matrix remain empty. Moreover, in this case the Si/Al ratio of the reaction product is approximately 1.7-1.8, or slightly lower than the ratio found when sodium hydroxide is used as the activator. It may be deduced from the foregoing that potash is a less powerful or at least a slower activator than sodium.*

*When the variable considered is activator concentration (alkali concentration in the reaction system), the most salient effect on the microstructure of the reaction product is an increase in the alkali content fixed by the "geopolymer" at higher concentrations of*



álcali fijado por el "geopolímero" a medida que aumenta la concentración de álcalis en la disolución activadora. Esta observación podría explicar la evolución microestructural del material hacia un estado quasi-vítreo.

Finalmente, el proceso de envejecimiento de los "geopolímeros" basados en cenizas parece tener un conjunto de consecuencias que son independientes del "geopolímero" estudiado:

- Incremento de la compacidad de la matriz
- Incremento del contenido de silicio y álcali en el principal producto de reacción
- Ausencia de carbonatos

En este contexto el estudio microscópico de una serie de muestras de ceniza volante activada bajo diferentes condiciones experimentales, junto con el estudio microscópico de algunos sistemas basados en metacaolín han permitido concluir definitivamente que los "geopolímeros" constituyen una familia de materiales con una base química común, pero con diferentes posibles microestructuras.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dirección General de Investigación Científica del MCYT por la financiación del proyecto COO-1999-AX-038. Al Gobierno de la Comunidad de Madrid por la beca postdoctoral asociada a esta investigación. Y, finalmente, a J. M. Llucca, por su colaboración en el trabajo de microscopía.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) A. Fernández-Jiménez, F. Puertas: "Cementos de escorias activados alcalinamente. Determinación del grado de reacción". Mater Construcc. Vol. 51, N° 261, pp. 53-65 (2001).
- (2) A. Fernández-Jiménez, F. Puertas: "Influencia de la concentración del activador sobre la cinética del proceso de activación alcalina de una escoria de alto horno". Mater Construcc. Vol. 47, N° 246, pp.31-42 (1997).
- (3) F. Puertas, R. de Gutiérrez, A. Fernández-Jiménez, S. Delvasto, J. Maldonado: "Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y agua de mar". Mater Construcc. Vol. 52, N° 267, pp. 55-71 (2002).
- (4) A. Fernández-Jiménez, E. E. Lachowski, A. Palomo, D. E. Macphee: "Microstructural characterisation of alkali-activated cement matrices for waste immobilization". Cem. Concr. Comp. (accepted for publication). (In press, 2003).
- (5) I. Janotka, S. C. Mojumdar: "Hidratación y resistencias al ataque por sulfatos de cementos portland y cementos con zeolitas naturales". Mater Construcc. Vol. 53, N° 269, pp. 17-27 (2003).
- (6) A. Palomo, M. W. Grutzeck, M.T. Blanco: "Alkali-activated fly ashes. A cement for the future". Cem. Concr. Res., 29, pp.1323-1329 (1999).
- (7) W. Lee, J. Van Deventer: "Factors affecting the setting behaviour of fly ash based geopolymeric binders". Geopolymers 2002, Melbourne (2002).
- (8) A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: "Characterisation of fly ashes in function of its potential alkali activation properties". Fuel. Vol 82, pp 2259-2265 (2003).
- (9) F. F. V. Barbosa, J. D. K. MacKenzie, C. Thaumaturgo: "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers". Int. J. of Inorganic Materials, 2, pp.309-317 (2000).
- [10] P. Krivenko, M. Mokhort and O. Petropavlovskii "Industrial uses of geocement-based materials in construction" Geopolymers 2002. Melbourne (Australia). 15p (2002).

alkali in the activating solution. This finding may explain the microstructural evolution of the material to a quasi-glassy state.

Finally, the ageing of "geopolymers" made from fly ash appears to have a series of consequences common to all polymers:

- Increase in matrix compactness
- Increase in the silicon and alkali content in the main reaction product
- Absence of carbonates

In this context the microscopic study of a series of fly ash samples activated under different experimental conditions, together with the microscopic study of a number of metakaolin-based systems, leads to the definitive conclusion that "geopolymers" are a family of materials with one and the same basic chemical composition but potentially different microstructures.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Project COO-1999-AX-038 was financed by the Ministry of Science and Technology's Directorate General of Scientific Research. The Regional Government of Madrid sponsored a post-doctoral grant associated with this research. Finally, thanks are owed to J.M. Llucca for his co-operation in connection with the microscopic survey.



- (11) A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz: "*Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products*". J. Am. Ceramic. Soc. (accepted for publication, 2004).
- (12) J. S. Van Deventer, L. Xu, G. Luckey: "*Processing, microstructure and properties of fly ash based geopolymers*". 105<sup>th</sup> annual meeting of the Am. Ceram. Soc., Nashville (TN), (2003).
- (13) M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: "*Alkali activated fly ashes. Effect of the curing procedure on the characteristics of the final product*". Cem. Concr. Res. (submitted for publication).
- (14) G. Steenbrugen, G. G. Hollman: "*The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products*". J. Geochem. Explor. Vol. 62, pp. 305-309 (1998).

\* \* \*

# Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model

A. Fernández-Jiménez, A. Palomo\*, M. Criado

*Eduardo Torroja Institute (CSIC), 28080 Madrid, Spain*

Received 29 January 2004; accepted 30 August 2004

## Abstract

The microscopic study of a set of alkali-activated and thermally cured fly ash samples enabled the authors to establish a descriptive model for the microstructural development of fly ash-based cementitious geopolymers.

The morphology of most fly ash particles (perfect spheres) not only makes microscopic research highly productive but facilitates the formulation of hypothesis explaining the fly ash activation over time through a series of consecutive steps that can be successfully fitted to real situations.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Fly ash; Alkali activation; Microstructure; Model

## 1. Introduction

The copolymerization of the individual alumina and silica components that takes place when aluminosilicate source materials are dissolved at a very high pH yields amorphous [1–5] “zeolitic precursor” (sometimes called “geopolymer”).

Whilst the product of the fly ash activation reaction is similar in cementitious properties to ordinary Portland cement (OPC), the process itself entails certain financial and environmental advantages over traditional OPC manufacture.

In such activation, the fly ash is mixed with alkaline activators (alkaline solutions) and the resulting paste is solidified by curing. In this process, the glassy constituent of the fly ash is transformed into well-compacted cement. The advent of advanced instrumental techniques, such as MASNMR, SEM, TEM, etc., has helped to clarify important aspects of the structure and morphology of these new materials. Hence, previous studies [3,6,7]

have found that the main reaction product of such systems is a short-range ordered amorphous aluminosilicate gel: a three-dimensional structure where the Si occurs in a variety of environments, with a predominance of  $Q^4(3Al)$  and  $Q^4(2Al)$ . This material could consequently be considered to be a “zeolite precursor”. Indeed, small amounts of certain zeolites such as hydroxysodalite, herschelite, etc. are often detected in these systems [3,6].

It is within this intertexture where the main objective of this work was defined: To establish a singular and conceptual model capable to describe the general process of alkaline activation of fly ashes, independent on the experimental conditions at which the activation is produced; that is to say, independent on the particular characteristics of fly ashes, on the type and concentration of the activating dissolution, etc.

The authors of the present paper, according to previous results [3,6–9], consider that experimental conditions at which alkali activation is conducted will specially affect the chemical composition of the reaction products and also to the kinetics of reactions but not to the mechanisms controlling the setting and hardening process of the material.

\* Corresponding author.

E-mail address: [palomo@ietcc.csic.es](mailto:palomo@ietcc.csic.es) (A. Palomo).

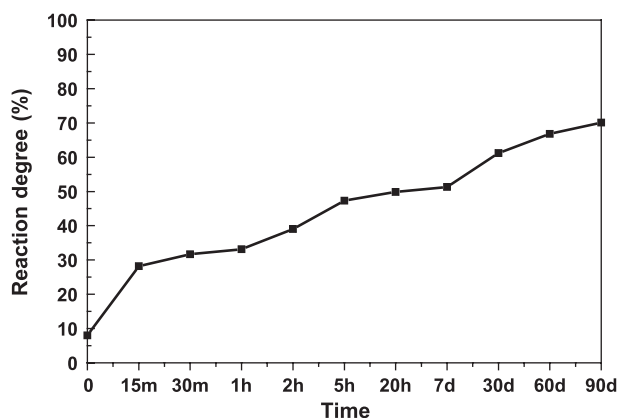


Fig. 1. Evolution of the reaction degree of a fly ash activated with a 8 M NaOH dissolution. Curing temperature: 85 °C.

The proposed model is mainly based on some data gathered through the different electron microscopy techniques since pictures strongly facilitate the comprehension of the steps through which the alkaline activation of fly ashes flows. Nevertheless, the bases supporting the model are in good agreement with other results provided by XRD, FTIR, MAS-NMR, etc. These results have not been included in the paper as they can be extracted from the bibliography [3,6,7].

## 2. Experimental

This survey was conducted on a class F fly ash with the following chemical composition: 53.09% SiO<sub>2</sub>, 24.80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8.01% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2.24% CaO. The ash was mixed with an 8 M solution of NaOH, (“solution/ash” ratio=0.35). The resulting paste was poured into small plastic moulds and oven-cured at 85 °C for 5 h, 24 h and 60 days. The hardened pastes were removed from the oven at the specified ages and immediately frozen in acetone for subsequent testing:

- (1) The degree of reaction at each particular instant of the process is determined by attacking the sample, at room temperature, with CIH 1:20. This chemical attack dissolves the silicoaluminate gel formed as a consequence of the alkaline activation of the fly ashes

and also those zeolites, which could have crystallized. However, the acidic attack hardly affects the unreacted ash particles [8,9].

- (2) The samples were studied by SEM/EDS under a JEOL JSM 5400 scanning electron microscope equipped with a LINK-ISIS energy dispersive (EDS) analyser. Transmission electron microscopy (TEM) studies were made with a double tilting goniometer stage of  $\pm 45^\circ$ . The equipment was a JEOL 2000 FX II. Specimens for study were crushed and dispersed in acetone and then transferred to holey carbon-coated copper grids.

## 3. Results

In Fig. 1, the values of the degree of reaction of a fly ash activated with the 8 M NaOH dissolution have been plotted versus the time of thermal curing at 85 °C. Results show, as expected, the degree of reaction continuously increasing with time. However, it should be remarked from this figure the especially high degree of reaction reached during the first hours of the thermal curing.

The micrographs presented in this paper depict the typical microstructure developed by the material at specific reaction times (see Figs. 2–5).

Fig. 2a is a SEM image showing the characteristic morphology of the original fly ash. This ash consists of a series of spherical vitreous particles of different sizes (diameters ranging from 200 to 10  $\mu$ m). Whilst usually hollow, some of these spheres may contain other particles of a smaller size in their interiors.

Fig. 2b shows the first changes detected in the microstructure of the fly ash system as a consequence of the caustic dissolution attack and posterior thermal curing (5 h at 85 °C). The degree of reaction at this stage is low–moderate (45.35%, see Fig. 1). Here, the spheres seem to be almost intact or appear within other spheres, depending on the degree of local reactivity. Actually, in the early stages of the process, the alkaline dissolution dissolves part of the shells of the spheres, exposing the smaller particles (trapped inside the larger ones) to the alkaline attack as well. At this particular reaction time, the reaction product is a sodium silicoaluminate with a Si/Al ratio of 1.6.

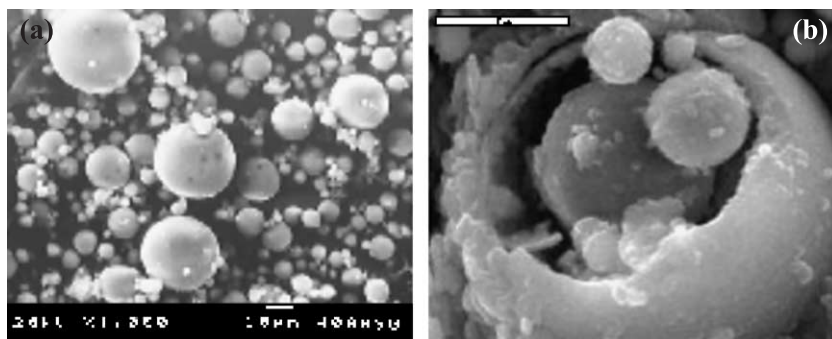


Fig. 2. SEM pictures: (a) original fly ash, (b) fly ash activated with 8 M NaOH for 5 h at 85 °C.

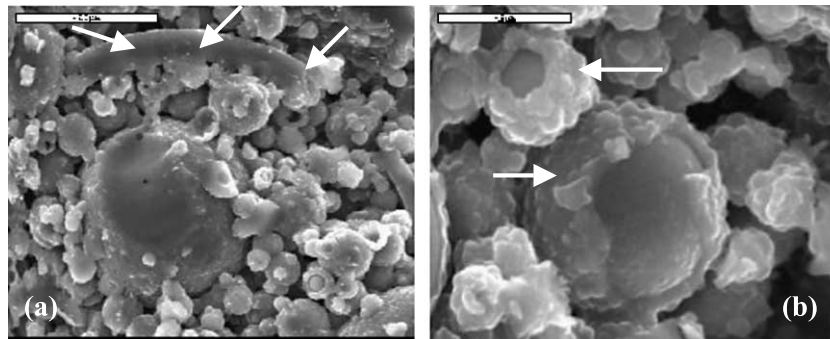


Fig. 3. SEM pictures. Fly ash activated with 8 M NaOH for 20 h at 85 °C; (a) reaction process of a large sphere, (b) singular details of the reaction of some small spheres.

Fig. 3a and b shows the fly ash particles in a more advanced stage of the reaction (degree of reaction=50.00%). The pictures correspond to a system cured for 20 h at 85 °C. In Fig. 3a, the reactive process of a large fly ash sphere has been frozen at that particular time (some rests of the particle outer wall have been arrowed in the picture). The main reaction product from the alkaline attack is that sodium aluminosilicate gel that in the precipitation step is getting compacted with more gel proceeding from other particles giving place to a cementitious matrix. Additionally, in Fig. 3a, some small fly ash particles which have reacted with the alkali dissolution are observed to co-exist with some remaining unreacted spheres and even with some other particles partially covered with reaction products. These spheres (better seen at Fig. 3b) will obviously react very

slowly. In this stage, the Si/Al ratio of the main reaction product is on the order of 1.8–2.0; in other words, the Si content is substantially higher than in the gel shown in Fig. 2b. Additionally, the variation in fly ash particles reactivity ranges from no appreciable reaction to surface dimpling and finally fly ash particles inside shells, denoting reaction or simply empty shells, indicative of a full reaction (Fig. 3b). This variability, reported in a previous paper [10], suggests either: (i) differences in the granular properties of the fly ash or (ii) limited availability of some fly ash grains for alkaline attack.

A transmission electron microscope picture of the fly ash activated with NaOH 8 M 7 days at 85 °C is shown in Fig. 4. The spherical morphology of some fly ash particles becomes evident through this powerful technique of observation. The most interesting features to be remarked from Fig. 4 are those extracted from the observation of the rests of a large spherical fly ash particle which underwent a long reaction process (7 days at 85 °C). The mentioned rests include a semicircular crust of about 50–60 μm thick, probably partially permeable. In the inner part of that big particle some small particles (25–35 μm diameter) have been arrowed. They are embedded into the sodium aluminosilicate gel (“zeolitic precursor”) produced during the reaction process.

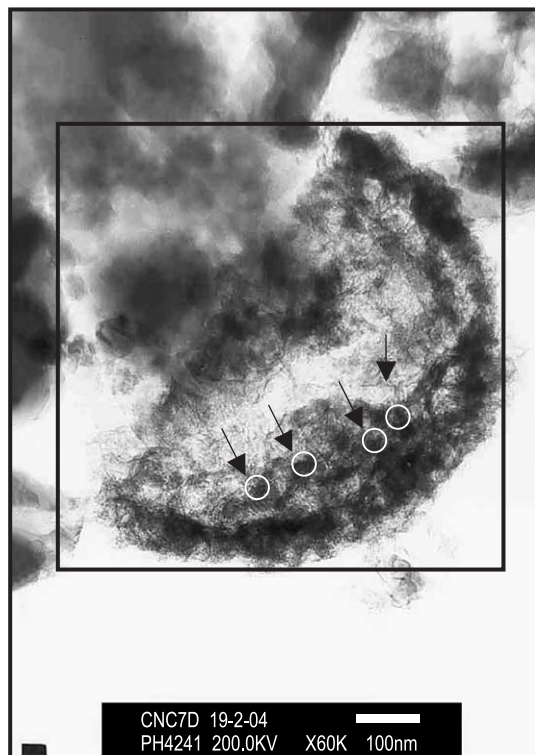


Fig. 4. TEM picture of an activated fly ash sample. Activator: 8 M NaOH dissolution. Curing conditions: 7 days at 85 °C.

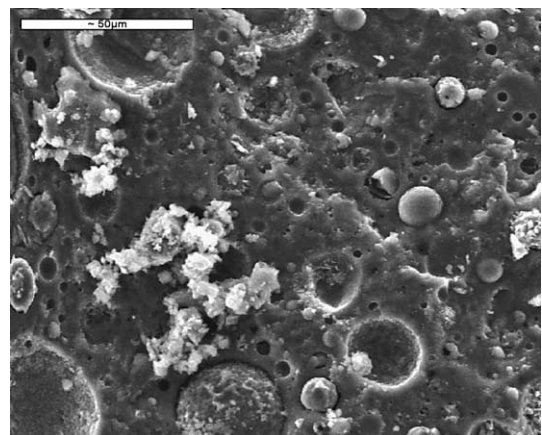


Fig. 5. Fly ash activated with NaOH 8 M and cured 60 days at 85 °C.



Finally, Fig. 5 shows the system evolution after 60 days at 85 °C (degree of reaction=66.83%). Here, the matrix has developed into a highly compacted paste, with a Si/Al ratio of 1.9–2.1. The non-reacted fly ash particles are embedded into the matrix, which bears the semispherical imprints of some of the grains that did.

#### 4. Discussion

It is important to remark at the beginning of the discussion section that authors of this paper have enough background from their investigation (some already published) as to strongly believe that most of type F fly ashes are suitable to be alkali-activated [3,7,11,12]. In good agreement with other authors findings, we have demonstrated that there are some key factors influencing the potential reactivity of the fly ashes (reactive silica content, the vitreous phase content and the particle size distribution) [11,20]. However, we believe that none of these parameters substantially affect the mechanisms of activation.

From the standpoint of the reaction mechanisms, the alkali activation of fly ash, like the alkali leaching of silicates in zeolite formation [13], can be divided into a number of stages. If we accept the postulates on zeolites synthesis [16] as the main framework in which to incorporate alkali activation of fly ashes, then we can say that in the first step of the reaction (*nucleation*), the vitreous aluminosilicate component of the fly ash dissolves in the alkaline solution, favouring the formation of a certain amount of aluminosilicate gel. During nucleation, gel composition is significantly affected by thermodynamic and kinetic parameters. This period can be further divided into two substages that concur with the first two stages proposed by Glukhovskiy for the alkali activation of materials with a high SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content [14].

##### 4.1. Dissolution

The aluminosilicates originally found in the ash dissolve, forming a series of ionic species.

##### 4.2. Polymerization

The smaller molecules agglutinate to form larger molecules that precipitate in the form of a gel, in which some degree of short range structural order can be identified [3].

Both substages, dissolution and polymerisation, were in the past and are still being at present the main objective of study of some different authors [1,3,5–7,9,15]. On this basis, we are presenting our particular contribution for a better understanding of the alkaline activation of fly ashes.

With respect to the dissolution substage, it is important to remark that, at the same instant of putting in contact the fly ash particles with the alkaline dissolution of high pH, an

immediate dissolution of the Al and Si constituting the vitreous component of the fly ash takes place. Data from conduction calorimetry tests (showing a rapid and intense release of heat when fly ashes and alkalis get in contact) [6], as well as the analytical data published by Van Deventer et al. (who found the existence of a type of synchronism correlating the Al and Si dissolution rate in a number of silicoaluminate minerals) [15], confirm for the of alkali activation of fly ashes a similar process to that of hydration of Portland cement during the first moments of the hydration. In the case of the fly ashes activation, the dissolution rate strongly depends on the pH of the activator system and some other experimental conditions.

With respect to the second part of nucleation (substage denominated polymerization) we consider, it is important to emphasize the following: According to previous works, it seems accepted that the “zeolitic precursor” (the already mentioned as the main reaction product of the alkali activation of the fly ashes) contains tetrahedra of Si and Al randomly distributed along the polymeric chains that are cross-linked so as to provide big enough cavities as to accommodate the charge balancing sodium ions [1–3,9,19]. Data obtained through NMR and FTIR confirm that: when the time of reaction increases a first formed *meta-stable/intermediate* Al-rich phase evolves to a more stable Si-rich phase [3,7]. This latter phase presents a three-dimensional structure in which Si is present in a variety of environments. This arrangement leads to Si environments such as Q<sup>4</sup>(1Al), Q<sup>4</sup>(2Al) and Q<sup>4</sup>(3Al). The predominance of the Q<sup>4</sup>(*n*Al) depends on the polymerisation degree, which depends on the curing conditions and the alkali activators used.

Finally, the second stage, known as growth, begins when the nuclei reach a critical size and the crystals begin to grow. Due to the very low “alkaline solution/fly ash” ratios prevailing under experimental conditions, this stage is extraordinarily slow (this particular fact establishes the main differences existing between the traditional way of synthesizing zeolites and preparing alkali-activated fly ash cement). The amount of liquid in the system affects to the saturation rate of ionic species but not to the rate of dissolution of those ionic species. On the other hand, the quick precipitation of the material affects its crystallinity. It is well known that zeolites usually need some time for crystallization and a minimum amount of liquid (suspension systems [18]). When the fly ash powder is mixed with a small volume of alkaline solution, a paste is formed which quickly transforms into a harden solid. In such a situation, there is not sufficient time and space for the gel (product of reactions) to grow into a well-crystallised structure such as in the case of zeolites formation.

The hypothetical evolution of this gel (zeolitic precursor) to form an orderly zeolitic crystal would entail depolymerization of the gel structure.

Fig. 6 contains a descriptive diagram modelling of the alkali activation of fly ash. Fig. 6a shows the initial chemical attack at one point on the surface of a particle, which then

expands into a larger hole (see Fig. 2b), exposing smaller particles, whether hollow or partially filled with other yet smaller ashes, to bi-directional alkaline attack: i.e., from the outside in and from the inside out (see Figs. 6b and 3a). Consequently, reaction product is generated both inside and outside the shell of the sphere, until the ash particle is completely or almost completely consumed (Figs. 6c and 4). The mechanism involved at this stage of the reaction is dissolution. At the same time, as the alkaline solution penetrates and contact the smaller particles housed inside the larger spheres, the interior space of the latter starts to fill up with reaction product, forming a dense matrix.

One of the consequences of the massive precipitation of reaction products is that a layer of these products covers certain portions of the smaller spheres. This crust prevents their contact with the alkaline medium (Figs. 6e and 3b). Ongoing reactions within the bulk of the matrix consolidate such crusts, with the concomitant effect on the pH gradient across the fly ash reaction product. As alkaline activation continues, the unreacted fly ash buried under reaction product may not be affected by the very high pH associated with the activator, thereby reducing the reaction rate. In this case, activation is governed by a diffusion mechanism. The variation in the degree of reaction at different times (45.35% at 5 h, 50.00% at 20 h and 66.83% at 60 h, see Fig 1) may suggest variable permeability of the layers of hydration product.

Moreover, the processes described are not uniform throughout the gel but vary locally from one point in the matrix to another, depending on the distribution of particle size and the local chemistry (e.g. pH). Several morphologies may co-exist in a single paste: unreacted particles, particles attacked by the alkaline solution but which maintain their spherical shape, reaction product and so on (Figs. 6d and 5).

At this point, it is important to emphasize that the presence of soluble silica in the activating dissolution plays

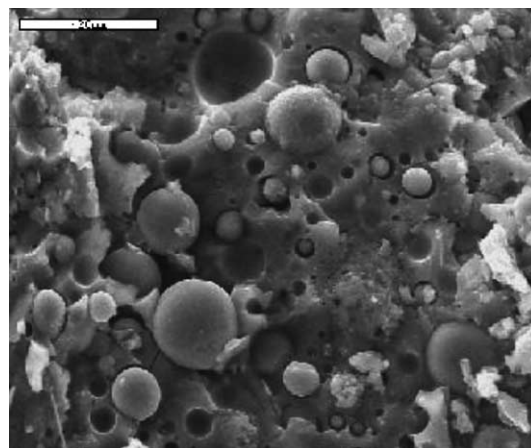


Fig. 7. Fly ash activated with sodium silicate (Ref. [19]).

an important role in the microstructure development of these types of cementitious systems [17]. However, we think that this presence would mainly affect the chemistry of the phases involved in the reactions and even the kinetics, but not the mechanisms governing the reactions. In Fig. 7, the microstructure of an extra sample is shown. It belongs to a fly ash paste, which was activated by using sodium silicate as activating dissolution and then thermally cured at 85 °C for 20 h (19). The developed microstructure in this case looks like many types of glasses (almost absence of pores and very uniform and unshaped microstructure). This type of microstructure is only interrupted by the presence of some fly ash particles that have not yet reacted or by the presence of tracks of ash spheres. The content of Si and Na of this matrix is higher than in the rest of materials studied (Si/Al ratio=2.5–2.8 and Na/Al ratio=1.5–1.6). Nevertheless, this microstructure generated in the presence of soluble silicate ions is basically the same to that obtained with a NaOH dissolution and a long thermal curing time (see Fig. 4). It would confirm that the conceptual model presented in this paper could also describe the reactive process of fly ashes if soluble silica would exit in the system.

## 5. Conclusions

Electron microscopy is a very useful tool for monitoring the microstructural development, over time, of the cementitious matrix generated as a result of the alkali activation of fly ash. Additionally, the spherical shape of fly ashes facilitates the formulation of a simple conceptual model capable of describing the general process of alkali activation of the ashes in the form of series of consecutive steps. This process is non-uniform and is governed by dissolution in the early stages of the reaction and by a diffusion mechanism thereafter.

The activation reaction rate as well as the chemical composition of the reaction products depend on several factors like for example the particle size distribution and the

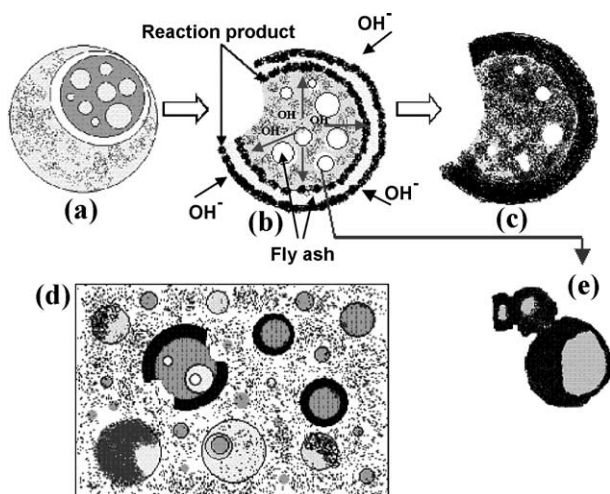


Fig. 6. Descriptive model of the alkali activation of fly ash.

mineral composition of the starting fly ash, the type and concentration of the activator, etc. However, the mechanisms controlling the general process of activation are independent of those variables.

## References

- [1] J. Davidovits, Geopolymer properties and chemistry, 1st European Conference on Soft Mineralogy, Geopolymer '88 Compiegne (France), 1988, pp. 25–48.
- [2] P.V. Krivenko, Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability, Proc. of 10th Int. Cong. Chem. Cem. Goteborg (Sweden), 1997, pp. 4iv046–4iv050.
- [3] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (6) (2004) 1141–1145.
- [4] A. Palomo, F.P. Glasser, Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *Br. Ceram., Trans. J.* 91 (1992) 107–112.
- [5] W. Lee, J. Van Deventer, Factors affecting the setting behaviour of fly ash based geopolymeric binders, *Geopolymers 2002*, Melbourne, 2002.
- [6] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco-Varela, Alkali activated fly ashes: a cement for the future, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329.
- [7] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali Activated Fly Ashes. Structural studies through Mid-Infrared Spectroscopy, Microporous and Mesoporous Materials (submitted for publication 2004).
- [8] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (1) (2002) 225–231.
- [9] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics, in: 11th International Congress on the Chemistry of Cement (Durban, South Africa), vol. 3, 2003, pp. 1332–1340.
- [10] D.J. Cook, H.T. Cao, An investigation of the pore structure in fly ash/OPC blends, Proc 1st Int Congr. Pore Structure and Materials Properties, Versailles, 1987, pp. 69–76.
- [11] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel* 82 (2003) 2259–2265.
- [12] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Factors affecting early compressive strength of alkali activated fly ash (OPC-free) concrete, *ACI Materials* (submitted for publication 2004).
- [13] R. Aiello, C. Collela, R. Sersale, Molecular sieves, in: *Advances in Chemistry Series*, vol. 101, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1971, p. 102.
- [14] V.D. Glukhovskiy, Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application, Doct Tech Sc. Degree thesis. Civil Engineering Institute. Kiev. (1965).
- [15] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* 59 (2000) 247–266.
- [16] A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, J.M. Serratosa,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites. Influence of thermal preactivation, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 760–765.
- [17] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Activation of fly ashes: a general view" 8th CANMET/ACI International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. Las Vegas, U.S.A., 2004, pp. 351–365. Ed. V. Mohan Malhotra.
- [18] X. Querol, N. Moreno, J.C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana, Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview, *Int. Natl. J. Coal Geol.* (50) (2002) 413–423.
- [19] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado, Geopolymers: one only chemical basis, some different microstructures, *Mater. Constr.* 54 (275) (2004) 77–91.
- [20] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, Effect of alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3932–3941.



# Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio

## Part I: FTIR study

M. Criado, A. Fernández-Jiménez \*, A. Palomo

*Eduardo Torroja Institute (CSIC), cl Serrano Galvache, No. 4, 28033, Madrid, Spain*

Received 31 July 2006; accepted 27 February 2007

### Abstract

In this paper the main reaction products formed in alkali activated fly ash systems have been studied by using Infrared Spectroscopy. The main variables of work were: soluble silica content in the alkaline activating solution (0%  $\text{SiO}_2$ ; 1.62%  $\text{SiO}_2$ ; 5.40%  $\text{SiO}_2$  and 9.07%  $\text{SiO}_2$ ) and thermal curing time (8 h, 60 and 180 days). The results obtained have shown that the main reaction product formed in all cases was an alkaline aluminosilicate-type gel regarded to be a *zeolite precursor*. By means of the Infrared Spectroscopy it has been shown that there is an asymmetric stretching band (T–O), associated with that aluminosilicate-type gel, which can be interpreted in terms of that gel showing two different types of Si–O bonds: *bridge and terminal bonds*. The presence of soluble silica modifies reaction kinetics and prompts the formation of more Si-rich gels with a higher percentage of bridge bonds. The presence of soluble silica also affects the rate of crystallization and the type of zeolites formed (Na-Chabacite, zeolite Y, zeolite P). Finally when the thermal curing time increases, the gel undergoes polymerization and its structure becomes highly ordered (with a predominance of bridge over terminal bonds)

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Fly ash; Alkaline activation; FTIR; Soluble silica; Aluminosilicate; Zeolites

### 1. Introduction

Portland cement has been the construction material of choice over the last few decades for its high mechanical performance, competitive price, not to mention its versatility and other ideal properties. That notwithstanding, possible alternative materials are being sought and studies conducted in that regard, prompted by environmental concerns in connection with quarrying for prime materials, the enormous energy consumption involved in limestone decarbonation and raw mix clinkerization (very high temperatures, 1500 °C, with a nominal energy demand of 1700–1800 MJ/tonne clinker) and, of course, the emission of greenhouse gases into the atmosphere (essentially  $\text{CO}_2$

and  $\text{NO}_x$ : the manufacture of one tonne of cement generates approximately one tonne of  $\text{CO}_2$ , at a cost of 25/30€). One such possible alternative is cement obtained by alkali-activating fly ash.

The alkali activation of type F fly ash (ASTM C 6128-03) consists in mixing the ash with alkaline activators (alkaline solutions) and subsequently curing the resulting paste at a certain temperature to produce a solid material [1–4]. In the ensuing chemical process, the vitreous structure that characterizes most of the particles is transformed into a compact cementitious skeleton. Earlier studies [4–11] showed that the main reaction product of the alkali activation of fly ash is a sodium aluminosilicate gel. Several different fly ashes (type F fly ashes) have studied by authors along the time in order to establish a range of reactivity of this so heterogeneous material [12]. The main conclusion extracted is that the whole type F fly ashes studied behave well with respect the alkaline activation process. All of them produced the same aluminosilicate gel; being reactive silica content, reactive alumina content, fineness and iron

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 302 04 40; fax: +34 91 302 60 47.  
E-mail address: [anafj@ietcc.csic.es](mailto:anafj@ietcc.csic.es) (A. Fernández-Jiménez).



content the main characteristics of the fly ash controlling the quantity of the aluminosilicate gel formed in the reaction [5,6]. For its long- and medium-range disorder, this aluminosilicate is amorphous to X-ray diffraction and therefore it was difficult to characterize. According to NMR findings, it does, however, exhibit short-range order, with a three-dimensional structure in which silicon is found in a variety of environments, predominantly  $Q^4(3Al)$  and  $Q^4(2Al)$  units [3,5]; on this basis, the gel can be regarded to be a zeolite precursor [1,5,6].

Zeolites are hydrated aluminosilicates formed under hydrothermal conditions, a term that includes the nucleation and growing of crystals from aqueous systems with an appropriate chemical composition. Reaction mix composition is described on the basis of the molar ratios of the constituent oxides. Zeolite composition, for instance, is determined by the  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio [7,8]. With the exception of aluminium-rich ANa zeolites, these minerals normally take up all the aluminium present in the reaction mix into their structure, leaving a certain amount of silica (silicate) in the solution, which depends on hydroxide ion concentration, reaction conditions and so forth. The  $H_2O/SiO_2$  and  $OH^-/SiO_2$  ratios have a considerable impact on the “molecular” or “polymeric” species present in the reaction mix composition and the rate at which these species are incorporated into the three-dimensional structure of the zeolite. Normally, the cations present in the reaction mix are the factor that determines the zeolite structure obtained, so that completely different zeolites are formed as a result of small changes in the cation content in the reaction mix. Since  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $H_2O$  and  $OH^-$  as well as cations are observed to affect zeolite synthesis, as a zeolite precursor, the main reaction product of alkaline activation of fly ashes may be hypothesized to be likewise affected by such parameters. The present paper focuses on the importance of the “ $SiO_2/Na_2O$ ” parameter in fly ash activation.

In light of the difficulty entailed in characterizing the alkaline aluminosilicate gel (zeolite precursor) formed in the alkali activation of fly ash (long- and medium-range disorder), infrared spectroscopy (which provides information on the vibrations generated by the chemical bonds in a material) was chosen as the analytical technique, inasmuch as this procedure yielded very valuable information in prior studies of the material [2,6,9,10].

The main objectives of the research reported here were: to identify the reaction products of fly ash activation (in terms of thermal curing time and soluble silica content in the initial system) and to study the gel nanostructure.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Class F (according to ASTM standard C 618-03) fly ash from the Compostilla steam power plant in Spain was used in the present study. Ash chemical composition is given in Table 1. A much more exhaustive characterization of the ash was reported by the authors in a prior paper [12].

The ash was activated with a series of alkaline solutions, all with practically constant sodium oxide content but varying proportions of soluble silica. The products used to prepare the solutions were laboratory reagents: ACS-ISO 98% NaOH pellets supplied by Panreac S.A. and sodium silicate with a density of 1.38 g/cc with the following composition: 8.2%  $Na_2O$ , (27%)  $SiO_2$  and 64.8%  $H_2O$ . The composition of the systems studied is shown in Table 2. The total silica content in the solutions was varied by adding different amounts of sodium silicate to the medium.

### 2.2. Method

The pastes were made by mixing the fly ash with the different activating solutions; the “liquid/solid” ratio was 0.4 throughout. The pastes were subsequently cured in an oven at 85 °C for different reaction times (8 h, and 60 and 180 days). FTIR analysis of the nanostructure of the materials obtained was conducted with an ATI MATTSON GENESIS spectrometer. The KBr pellet method was used to prepare the samples, which were scanned at a range of from 4000 to 400  $cm^{-1}$ .

## 3. Results

Fig. 1 shows the infrared spectroscopic results for the original ash and the reaction products after alkali activation with the solutions described in Table 2.

The initial fly ash consisted mostly in a vitreous phase comprising  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$ ; quartz, mullite and iron in

Table 2  
Chemical composition of the working solutions in mass

Solution	Oxide breakdown (%)			Module $SiO_2/Na_2O$
	$Na_2O$	$SiO_2$	$H_2O$	
N	7.81	0	92.19	–
W15	8.41	1.62	89.97	0.19
W50	7.84	5.40	86.76	0.69
W84	7.72	9.07	82.21	1.17

Table 1  
Chemical analysis of the original fly ash in percentage

	L.I.	I.R.	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$TiO_2$	Total
%	3.59	0.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	1.07	100

L.I. = loss on ignition; I.R. = insoluble residue.

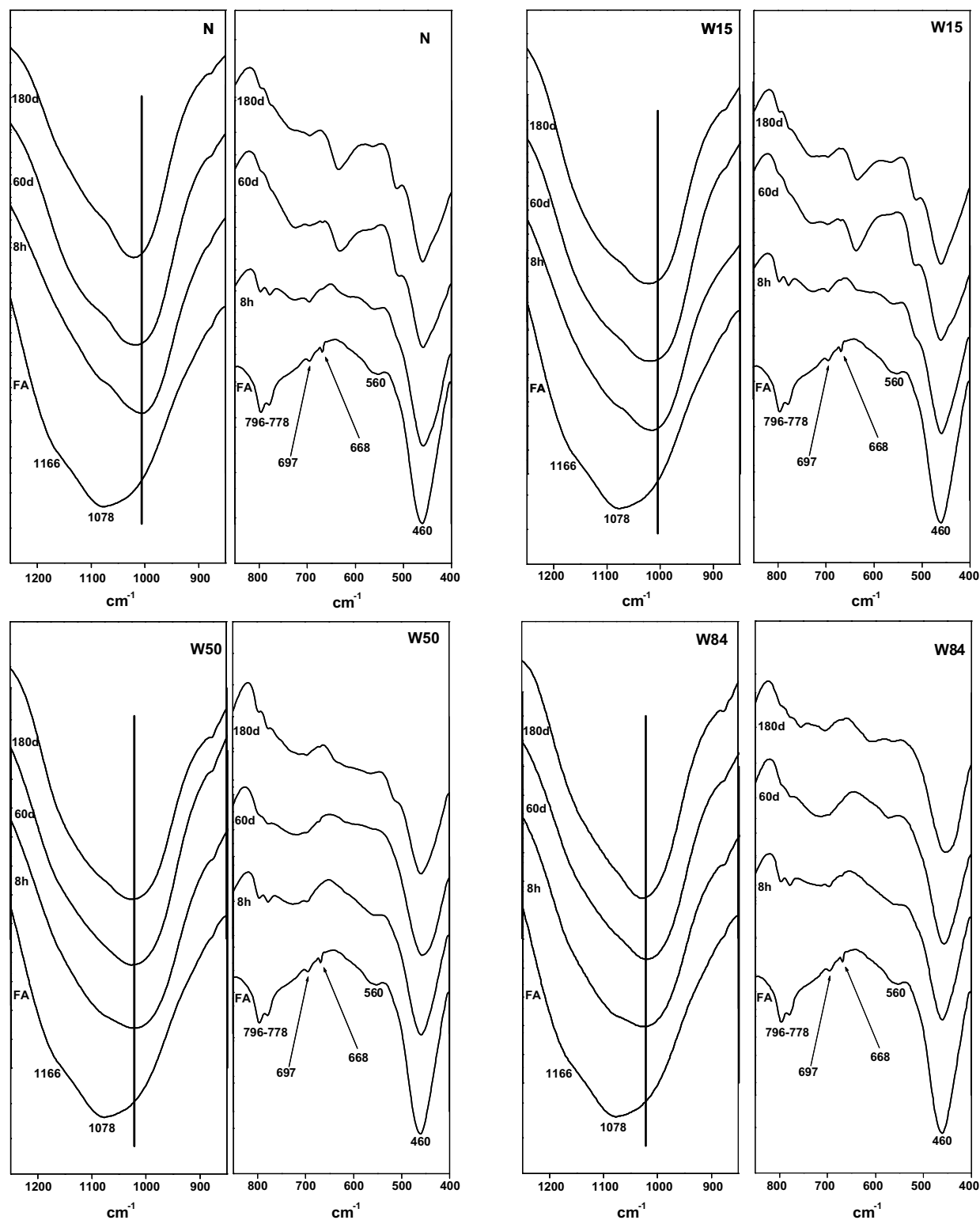


Fig. 1. FTIR spectra for the original ash and the ash thermally activated at 85 °C with different activators for: 8 h, and 60 and 180 days.

the form of hematite or magnetite were detected, in turn, in the minority crystalline phases [12]. The IR spectrum for the original ash contains two main very wide and intense bands characteristic of the internal vibrations in  $\text{TO}_4$  tetrahedra ( $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$ ). One, which peaks at around  $1078 \text{ cm}^{-1}$ , is associated with T–O bond asymmetric stretching vibra-

tions (this band provides information on the degree of crystallinity of a sample), while the other, centred at  $460 \text{ cm}^{-1}$ , corresponds to T–O bond internal deformation vibrations [2,6].

The presence of quartz in the original ash gives rise in the IR spectrum to a series of bands [13] located at 1150,

1084, 796–778 (double band), 697, 668, 522 and  $460\text{ cm}^{-1}$ . The presence of mullite, in turn, is responsible for a series of bands at around  $1180\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$  and  $560\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  (band associated with the octahedral aluminium present in mullite) [14,15]. As these data show, the bands generated by quartz, mullite and the vitreous phase of the ash overlap in the area between  $1200$  and  $900\text{ cm}^{-1}$ , where the T–O bond asymmetric stretching vibration appears, generating the wide, intense band described above.

A more detailed study of the region between  $1400$  and  $750\text{ cm}^{-1}$  was conducted on all the spectra to obtain a fuller understanding of the nanostructure of these materials. Identification of the phases forming this band involved its deconvolution with computer software that fits the theoretical curve (the overlaid peaks comprising it) to the original spectrum. The regression coefficient ( $r^2$ ) is an indication of the goodness of that fit (regarded to be optimal when the value of the coefficient is 1).

In this study the band for the original ash was found to comprise four signals, at the following positions:  $996\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$ ,  $1145\text{ cm}^{-1}$  and  $1185\text{ cm}^{-1}$  (see Fig. 2). The components appearing at  $996\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$  and  $1185\text{ cm}^{-1}$  were attributed, respectively, to the vitreous phase of the fly ash, quartz and mullite; while the component at  $1145\text{ cm}^{-1}$  was associated with both quartz and mullite.

### 3.1. Fly ash activation with different working solutions

When fly ash is activated with different alkaline solutions and kept in an oven at  $85^\circ\text{C}$  for variable periods of time, the materials obtained consist essentially in unreacted ash (vitreous and crystalline phases) and reaction products (a sodium aluminosilicate gel as the main reaction product, along with zeolites). All these phases are made up primarily of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$ , although their structural order varies widely. In any event, the interpretation of the FTIR spectra may be very difficult because the bond vibrations in these

compounds tend to overlap. For this reason, and to obtain a better understanding of the nanostructure of the materials generated as a result of the alkali activation of the fly ash, a more detailed study of the FTIR spectra was conducted, taking account both of the thermal curing time and the soluble silica content in the initial system. The results obtained in this study with respect to the T–O bond asymmetric stretching band as well as the area on the spectrum between  $800$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  are described below.

#### 3.1.1. T–O bond asymmetric stretching band

Deconvolution was performed with the computer software cited above to assign and quantify the phases contributing to form the T–O bond asymmetric stretching band. The fit was performed with Gaussian functions. The regression coefficient ( $r^2$ ) fluctuated between 0.99927 and 0.98968. The band was deconvoluted assuming the width of the components corresponding to the phases in the original ash to be constant (wherever possible) and establishing their position. The results obtained are shown in Fig. 3. The signals appearing at  $996\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081\text{ cm}^{-1}$  and  $1185\text{ cm}^{-1}$  were attributed, respectively, to the vitreous phase of the unreacted fly ash, quartz and mullite (see Fig. 2); while the new component appearing at around  $1025\text{--}1006\text{ cm}^{-1}$  (position that varied depending on the activating solution used and the curing time) was attributed to the sodium aluminosilicate gel formed as a result of activation. Finally, both quartz and mullite were regarded to contribute to the presence of the band at  $1145\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.1.2. Area from $800$ to $500\text{ cm}^{-1}$

When the fly ash was activated with the various alkaline solutions, different bands were observed to appear in the spectral range from  $800$  to  $500\text{ cm}^{-1}$ . Such bands correspond to external ring vibrations (rings are a number of different cyclic structures existing in silicates and aluminosilicates, formed when the  $\text{AlO}_4$  and  $\text{SiO}_4$  tetrahedra are linked by oxygen atoms) [16].

A more detailed description of the evolution of the asymmetric T–O stretching band is given below, in terms of both time and the Si/Al ratio. A detailed analysis of the spectral area between  $800$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  is likewise provided.

### 3.2. Selective attack on activated ash

The materials were attacked with a 1:20 solution of HCl to perform a detailed study of the T–O band and the bands in the infrared region between  $800$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  (generated as a result of the alkali activation of the ash). This procedure separates the reaction products (sodium aluminosilicate gel and zeolites) which are dissolved in the acid, from the unreacted ash (vitreous phase, mullite and quartz), which remains in the insoluble residue [17–19]. If the spectrum for the HCl-insoluble residue (B spectra, Fig. 4) is subtracted from the spectrum for the activated ash (A spectra, Fig. 4), the result is the spectrum generated

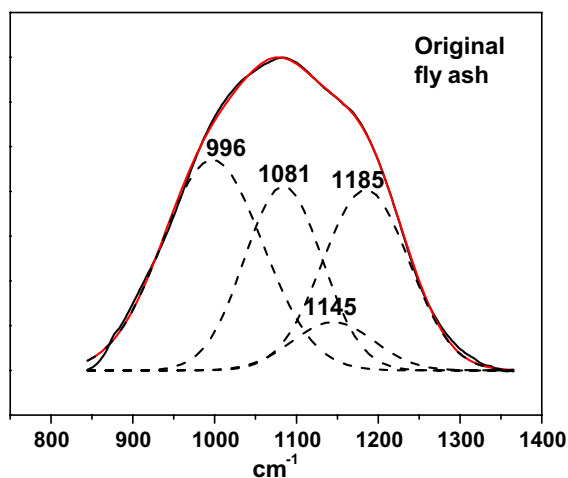


Fig. 2. Deconvolution of the band associated with the T–O bond asymmetric stretching vibrations in the original ash.

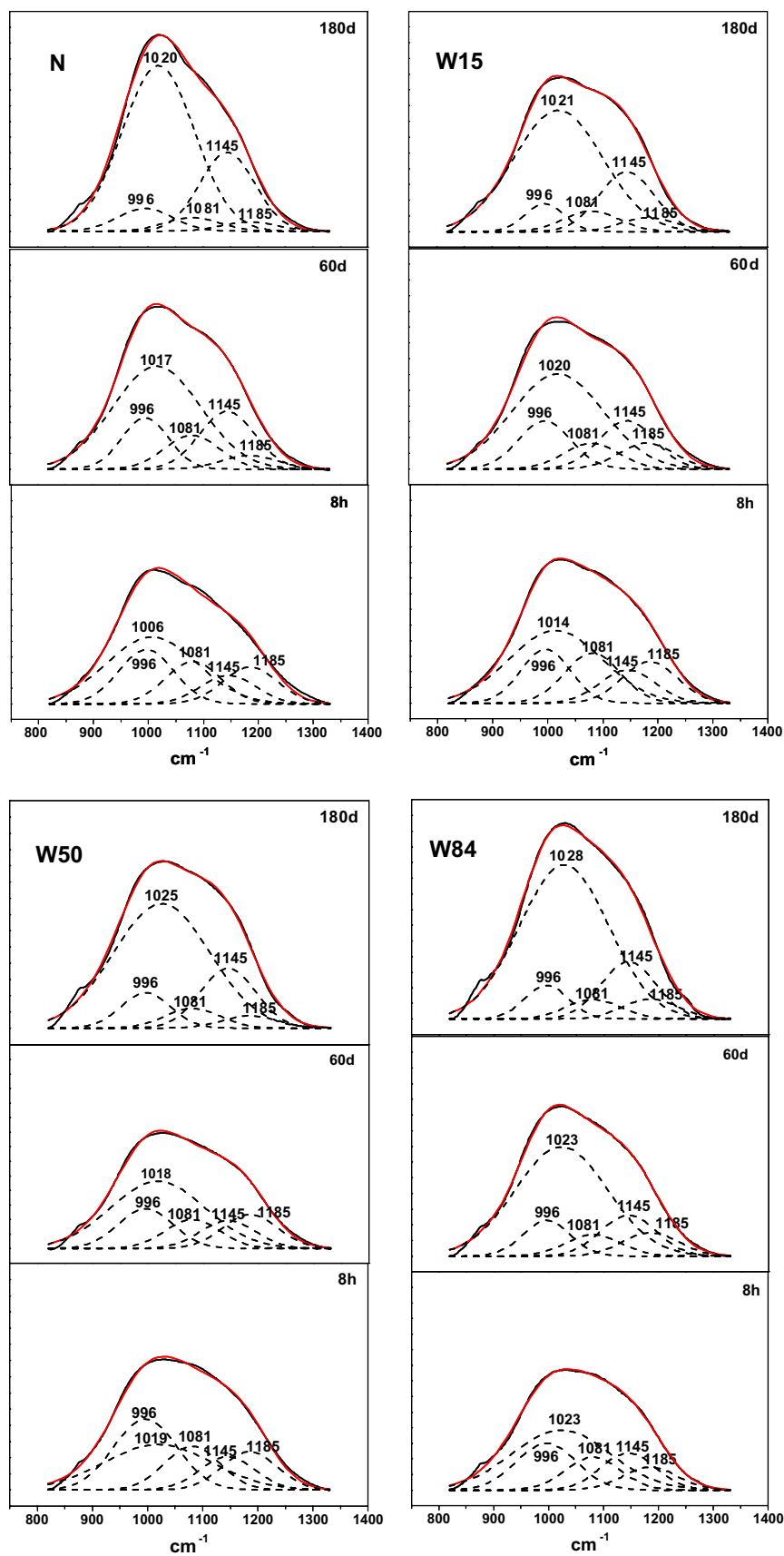


Fig. 3. Deconvoluted spectra for the T-O bond asymmetric stretching band in the ash activated with the various solutions, at different reaction times.

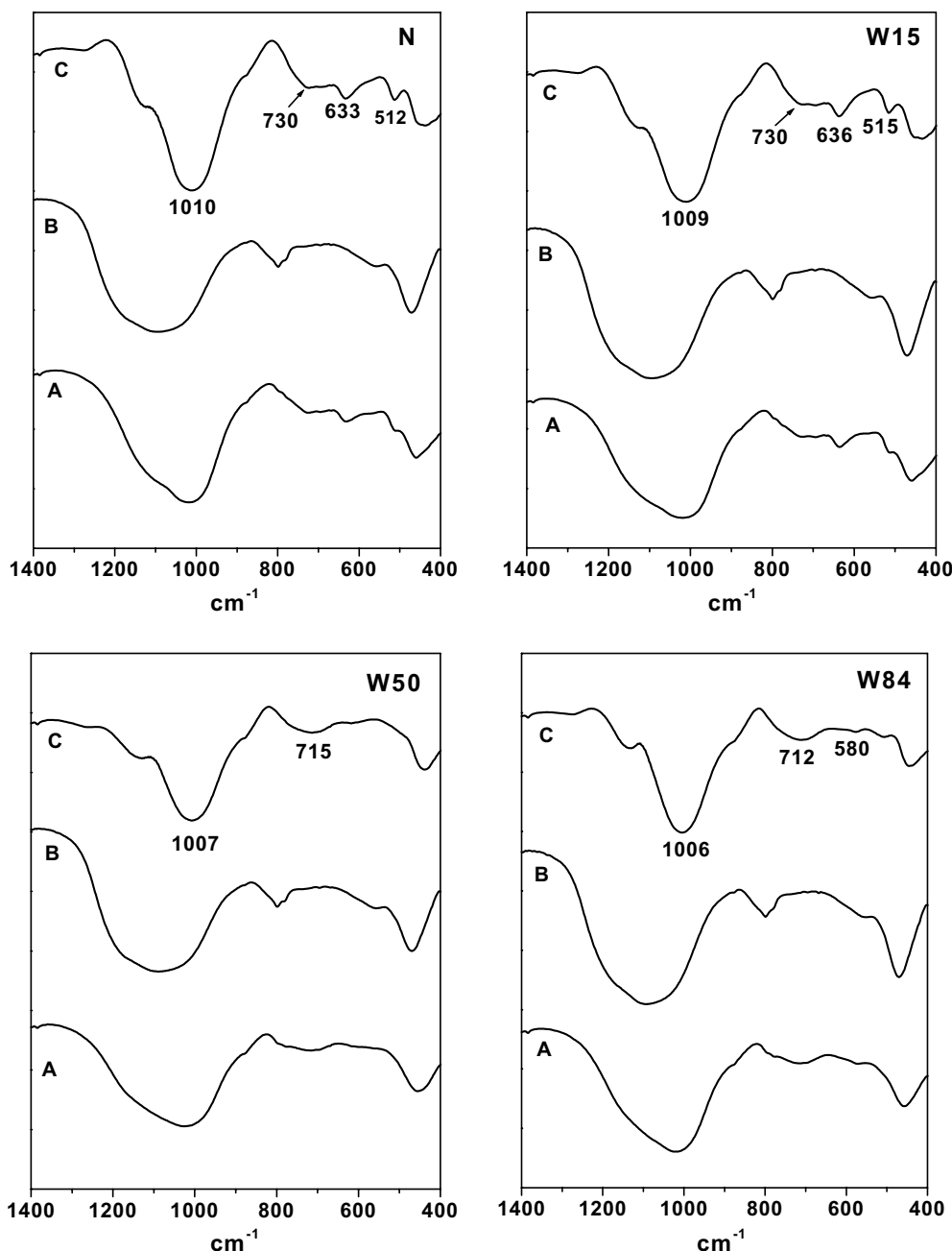


Fig. 4. A, activated ash IR; B, IR of the insoluble residue after attacking the sample with 1:20 HCl; C, spectra resulting from subtracting the spectrum for the attacked sample from the spectrum for the activated ash (60-day samples).

by the reaction product (spectrum C, Fig. 4). This study was performed on the 8-h and 60- and 180-day samples, although for reasons of space only the results for the four 60-day matrices are shown in Fig. 4. The band positions on the spectra for all test times are given in Table 3, however. It may be deduced from an analysis of these spectra that the bands formed differ primarily in terms of the alkaline solution used in the activation process.

### 3.2.1. T–O bond asymmetric stretching band

According to the spectra in Fig. 5, this band peaks at frequencies slightly lower than the values assigned to the

gel component in Fig. 3. The authors believe that this difference, which is most significant in matrices W50 and W84, is closely related to the mathematical processing of band deconvolution and spectrum subtraction, which may generate cumulative errors.

Nonetheless, the band attributed to the presence of alkaline aluminosilicate gel was deconvoluted for more detailed analysis. Fig. 5 shows the band deconvolution spectra for the systems activated with all four alkaline solutions and cured for 8 hours and 60 days. At the age of 8 hours, with the exception of system W84, two double bands appear on the spectra for all the matrices, at  $1138\text{ cm}^{-1}/1009\text{ cm}^{-1}$

Table 3

Position of FTIR spectrum bands for the reaction products obtained in all the systems at the three test times

Band (cm <sup>-1</sup> )	System N			<sup>a</sup> Reference zeolite		
	8 h	60 d	180 d	<sup>b</sup> HS [32–34]	<sup>c</sup> HE [13,27]	
Asymmetric stretching	993	1010	1014			
Single ring	733	730	733	729		
Double ring	633	633	637			635
	510	512	516			516
Deformation	438	447	443			
	System (W15)			<sup>a</sup> Reference zeolite		
	8 h	60 d	180 d	<sup>b</sup> HS [32–34]	<sup>c</sup> HE [13,27]	
Asymmetric stretching	999	1009	1018			
Single ring	729	730	729	729		
Double ring	636	636	636			635
	515	515	514			516
Deformation	440	450	451			
	System (W50)			<sup>a</sup> Reference zeolite		
	8 h	60 d	180 d	<sup>c</sup> HE [13,27]	<sup>d</sup> Y [13,27,35]	<sup>e</sup> P [13,27]
Asymmetric stretching	998	1007	1020			
Single ring	717	715	712		720	712
Double ring			637	635		597
			515	516		
Deformation	446	447	446			
	System (W84)			<sup>a</sup> Reference zeolite		
	8 h	60 d	180 d	<sup>e</sup> P [13,27]		
Asymmetric stretching	1002		1006	1021		
Single ring	711		712	711		712
Double ring			580	608		597
Deformation	447		448	441		

<sup>a</sup> Other vibration bands for these zeolites are not shown because they overlap with the T–O bond asymmetric and symmetric stretching bands, as well as the deformation bands in the gel, quartz or mullite.

<sup>b</sup> HS = Hydroxysodalite.

<sup>c</sup> HE = Na-Chabacite.

<sup>d</sup> Y = Zeolite Y.

<sup>e</sup> P = Zeolite P.

and 940 cm<sup>-1</sup>/868 cm<sup>-1</sup>. Both these double bands are associated with Si–O bonds – Si–O (Si) bridge and Si–O– terminal bonds – and both are located in the 1100–900 cm<sup>-1</sup> range [20,21]. Only three signals were detected in the W84 system (at 1148, 1016 and 870 cm<sup>-1</sup>), the same three that were found in all the matrices after 60 days.

### 3.2.2. Area from 800 to 500 cm<sup>-1</sup>

When the material was activated with a soda solution (N solution), bands were detected at 730, 633 and 512 cm<sup>-1</sup> (spectrum C, Fig. 4 N). The addition of a small amount of medium-soluble silica (system W15) barely affected the pattern of the spectrum obtained (spectrum C, Fig. 4 W15). In fact, the bands observed were the same as in the previous case, although on the 8-h spectrum the signals obtained at 636 and 515 cm<sup>-1</sup> were sharper (see Table 3). In other words, a small amount of soluble silica appears to favour reaction kinetics. When a substantially larger amount of soluble silica was added to the medium (systems W50 and W84), however, not only were the reaction kinetics altered, but the reaction products obtained differed with

respect to the systems described above. When the material was activated with solution W50, for instance, a band appeared at 717 cm<sup>-1</sup> in the early ages (spectrum C, Fig. 5 W50). As the reaction progressed through terminus at 180 days (see Table 3), three new bands were observed, at 712, 637 and 515 cm<sup>-1</sup>. When solution W84 was used as the activator, bands appeared at 712 (wide band) and 580 cm<sup>-1</sup> (spectrum C, Fig. 5 W84). Table 3 gives the FTIR spectrum bands for the reaction products obtained in all the systems at the three test times.

## 4. Discussion

Early in the reaction, the alkaline activating solution dissolves the vitreous component of the fly ash with which it comes into contact, forming a precipitate, a sodium aluminosilicate gel with a Si/Al ratio of around one [2,3,22,23]. This can be explained by the fact that the weaker Al–O bonds are more readily broken than the Si–O bonds [24]. As the reaction progresses, the source of aluminium is depleted while silica continues to enter the med-

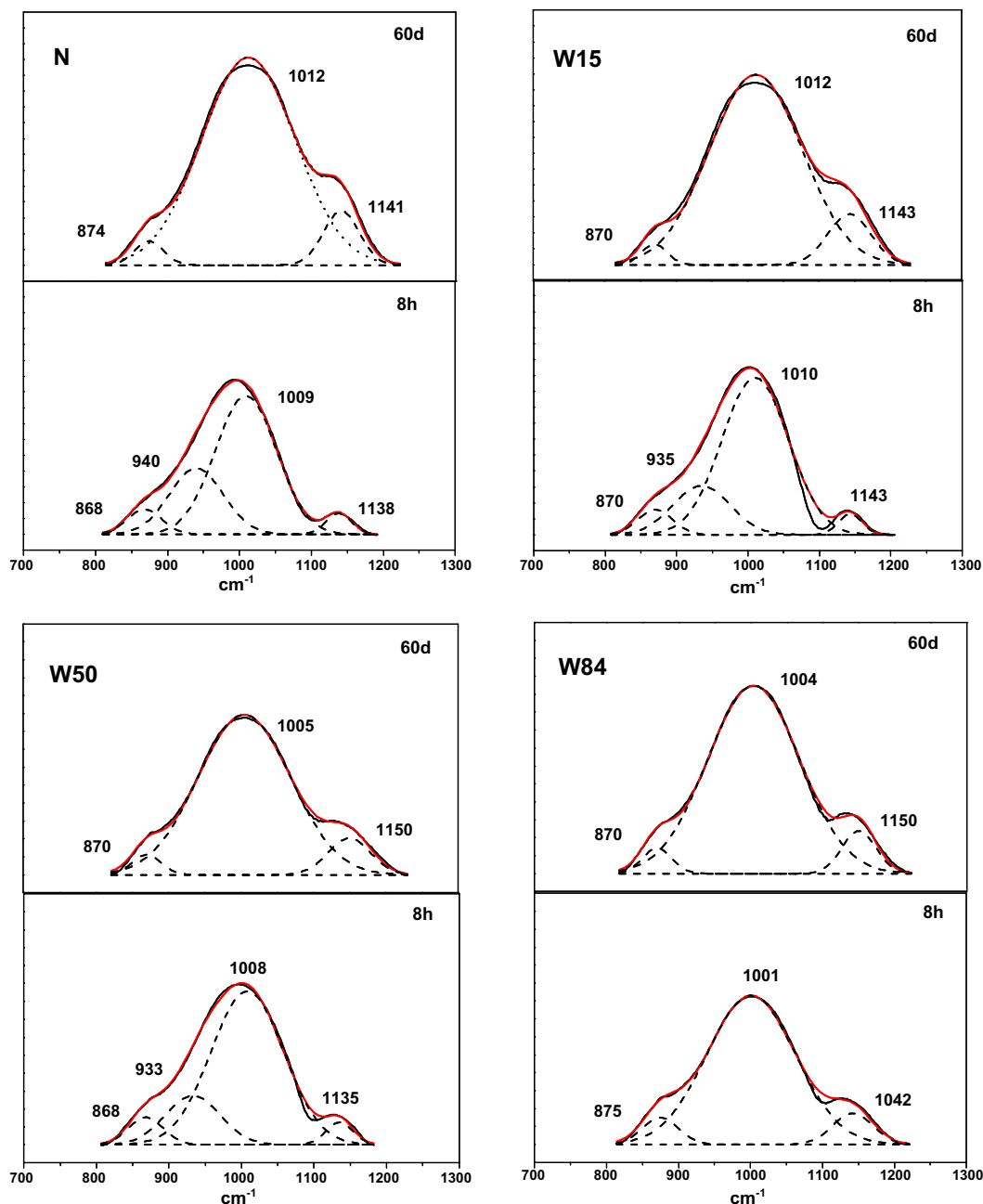


Fig. 5. Deconvolution spectra for the T-O bond asymmetric stretching band in the gel obtained for each system, at different ages.

ium [5]. As a result, the silica content of the product formed gradually rises with reaction time. This process is reflected on the IR spectra by a shift in the T-O stretching band toward higher frequencies [6].

Such shifts can be seen in Fig. 6. Band movement is observed to be pendular during the trial period, shifting first to lower and later moving back to higher frequencies, a behaviour that was reported in an earlier paper [6]. In that study, this pendular movement was related to the consecutive formation of two different gels: a primary, Al-rich gel (Gel 1), which subsequently evolves toward the formation of the Si-rich gel (Gel 2) responsible for the development of mechanical strength in the material [22]. Another relevant finding is that increasing the soluble silica content

in the system slightly shortens the range of such shifts (see Fig. 6). This is because the increase in the percentage of silica favours the formation of gels with a higher Si/Al ratio from very early reaction times. The band appearing at  $460\text{ cm}^{-1}$ , in turn, attributed to T-O bond deformation vibrations, barely moves because its intensity is independent of the degree of crystallinity.

Bearing in mind that quartz and mullite are scantily altered during activation, the bands assigned to these phases should not be expected to be impacted by that process. On the contrary, the band associated with the vitreous component of the ash at  $996\text{ cm}^{-1}$  should decrease over time, whereas the band for the aluminosilicate gel (main reaction product) should grow. Fig. 7 shows the evolution



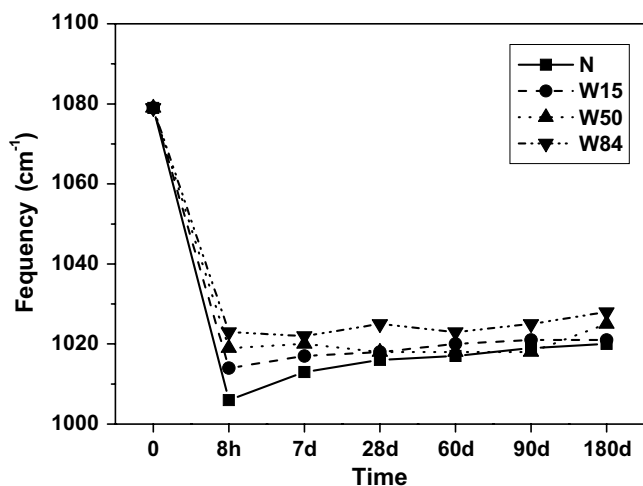


Fig. 6. Time-dependent shift in the T–O bond asymmetric stretching band for the four systems.

of these bands over time for each of the working systems. For this representation, the areas of the different phases constituting the activated fly ash were standardized by converting the absolute values into a percentage of the total area of all the phases (see Fig. 3). The amount of vitreous phase was observed to decline with reaction time in all the systems, while the amount of sodium aluminosilicate gel grew.

In the early age spectra in Fig. 7, the area of the band at  $996\text{ cm}^{-1}$  associated with the vitreous phase of the ash can be seen. Taking into consideration some previous research (Bell et al. [25,26] showed that aluminate anions react more slowly with silicate anions exhibiting high connectivity), we could justify why W15 solution, which has a large number of monomers, forms the alkaline aluminosilicate relatively rapidly, since these units tend to react with the aluminate anions formed during the dissolution of the fly ash. This also explains why the process is more kinetically efficient in system W15 than in system N, with no additional soluble silicates. This behaviour is not observed, however, in sys-

tems W50 and W85, where soluble silica content and polymerization are very high. In any event, as the reaction progresses the amount of reaction product tends to be comparable in all the systems, since the kinetics apparently also converge with time (see Fig. 7(b)).

#### 4.1. Selective attack on activated ash samples. FTIR spectra

As noted above, a more detailed study of the T–O bond asymmetric stretching band and the bands appearing in the infrared region between  $800$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  was conducted by first selectively attacking the materials with a 1:20 solution of HCl and then subtracting the resulting spectra from the patterns recorded before the attack. The results are discussed below.

##### 4.1.1. T–O bond asymmetric stretching band in the inorganic alkaline polymer

An exhaustive study of the T–O band in the C spectra in Fig. 5, which is associated exclusively with the gel, reveals two types of Si–O bonds: Si–O (Si) bridge bonds and Si–O<sup>−</sup> terminal bonds; both are found in the  $1100$ – $900\text{ cm}^{-1}$  range [20,21]. The bands generated by bridge vibrations appear at higher frequencies because they have a higher force constant. The spectra reproduced in Fig. 5 correspond to the deconvolution of that band in all the systems after 8-h and 60-day curing.

The 8-h pastes activated with solution N (Fig. 5 N) have two bands, one at  $1138$  and  $1009\text{ cm}^{-1}$  corresponding to Si–O–Si bridge vibrations and the other at  $940$  and  $868\text{ cm}^{-1}$  corresponding to Si–O<sup>−</sup> terminal vibrations. At longer curing times, polymerization advances and the aluminosilicate acquires a more orderly structure, with an increase in the number of bridge bonds. This explains why the two bands associated with such vibrations grow more intense. The exact opposite behaviour is observed for the terminal bonds: at longer curing times the spectra show only three bands ( $1148$ ,  $1016$  and  $870\text{ cm}^{-1}$ ), with

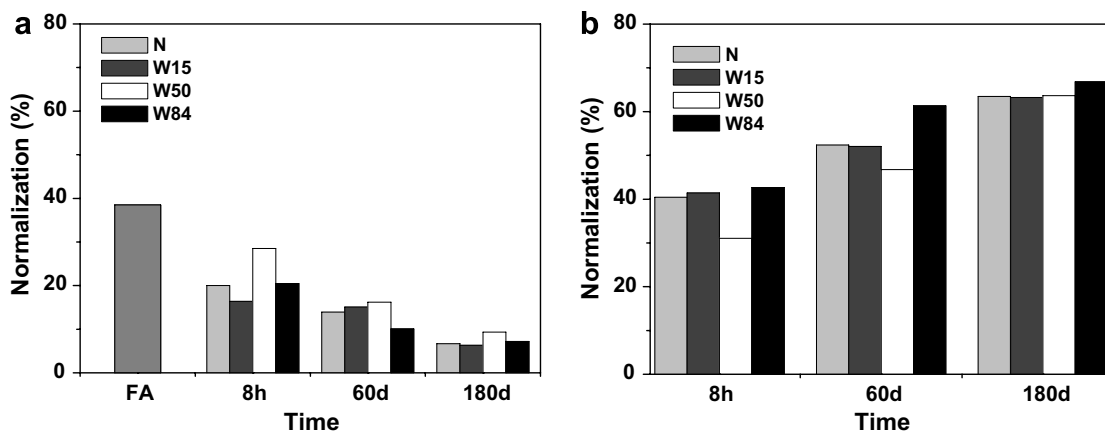


Fig. 7. Changes over time in the activated fly ash component phases in the four systems. a: band at  $996\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the vitreous phase present in the original fly ash and b: band at  $1015\text{ cm}^{-1}$  corresponding to sodium aluminosilicate, the main reaction product.



the intensity of the band at  $940\text{ cm}^{-1}$  fading to near invisibility.

Two bands are likewise observed in the 8-h samples of pastes activated with solution **W15** (Fig. 5 W15), the one at  $1143$  and  $1010\text{ cm}^{-1}$  corresponding to Si–O–Si bridge vibrations and the other, at  $935$  and  $870\text{ cm}^{-1}$ , to Si–O<sup>−</sup> terminal vibrations. As in the case of the pastes activated with solution **N**, the sodium aluminosilicate undergoes greater polymerization and its structure is more orderly at longer reaction times. In other words, bridge bond band intensity rises and only three signals (at  $1145$ ,  $1018$  and  $870\text{ cm}^{-1}$ ) are visible on the 60-day spectrum.

There are also two bands in the 8-h pastes activated with **W50** solutions (Fig. 5 W50) at  $1135$  and  $1008\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si bridge vibrations) and at  $933$  and  $868\text{ cm}^{-1}$  (Si–O<sup>−</sup> terminal vibrations). As thermal curing time lengthens, the behaviour observed in this case is the same as above. When solution **W84** is used, however (Fig. 5 W84), no terminal bond band appears at  $933\text{ cm}^{-1}$ . In highly polymerized solution **W84** (large number of bridge bonds) the bridge bond vibrations are very intense. Over time, the two bands at  $1150$  and  $1020\text{ cm}^{-1}$  (bridge vibrations) intensify and the band at  $875\text{ cm}^{-1}$  (terminal vibrations) fades. In short, the sodium aluminosilicate gel undergoes polymerization and its molecular arrangement becomes more orderly.

Fig. 8 shows the effect of soluble silica on the spectral area of the stretching bands corresponding to Si–O bonds in the gel. As the soluble silica content and curing time rise, the  $1138$ – $1009\text{ cm}^{-1}$  bands become more intense at the expense of the intensity of the Si–O terminal bond bands detected at  $940$  and  $868\text{ cm}^{-1}$ .

When a greater percentage of soluble silica is added to the system, this silica is more highly polymerized (trimers, rings, planes, etc.), containing species with a larger number of bridge Si–O than terminal Si–O bonds (unlike monomers or dimers). This polymerized silica reacts more slowly with the aluminosilicates in the fly ash, for its larger size limits its mobility. Consequently, one of the terminal vibra-

tions ( $933\text{ cm}^{-1}$ ) is missing on the spectrum for the system **W84** 8-h gel.

As the curing time lengthens, the gel undergoes polymerization and acquires a more orderly arrangement. The intensity of the bands in the Si–O–Si bridge bonds ( $1138$ – $1009\text{ cm}^{-1}$ ) grows with respect to the intensity of bands attributed to the Si–O<sup>−</sup> terminal bonds ( $940$ – $868\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.2. Area from $800$ to $500\text{ cm}^{-1}$

So-called secondary building units or SBUs appear in this area of the spectrum, providing information on the environment surrounding a given tetrahedron (TO<sub>4</sub> tetrahedron bonds, T = Si, Al) in two- or three-dimensional structures, as well as on the number of units in the ring and type of ring (simple (S) or double (D)) formed [27,28]. There are two kinds of external vibrations in ring-type structures: lattice and pseudo-lattice [28–30]. While the pseudo-lattice vibrations appear at frequencies of  $800$ – $500\text{ cm}^{-1}$ , the lattice forms appear at under  $400\text{ cm}^{-1}$  and therefore could not be detected in the scanning range used in the present study (see Fig. 1).

According to the literature [29–31], in aluminosilicates these pseudo-lattice bands (between  $800$  and  $500\text{ cm}^{-1}$ ) are associated with the presence of rings containing different numbers of units, which may in turn bond together to form three-dimensional structures. Increases in the number of units in a ring shift the vibration band towards lower frequencies: hence the band appears at  $720$ – $700\text{ cm}^{-1}$  for 3-unit rings, at  $650\text{ cm}^{-1}$  for 4-unit rings and at  $620$ – $600\text{ cm}^{-1}$  for 6-unit rings.

If all the foregoing is applied to fly ash alkali-activated with different solutions, the chemical events taking place may be interpreted as described below. The ash activated with solution **N** has three bands in this area of the spectrum: (i) after 8 h of activation, a low intensity band at  $730$ – $720\text{ cm}^{-1}$  (spectrum C, Fig. 4 N, Table 3). That band may be associated with structures having a Si/Al ratio close to one, such as hydroxysodalite [32–34] (zeolite observed with XRD techniques), whose FTIR spectrum shows three

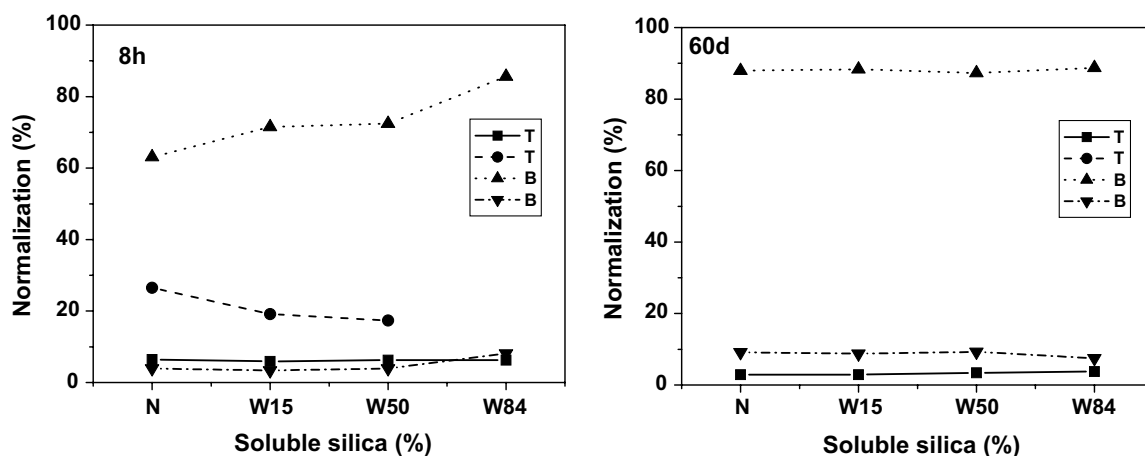


Fig. 8. Effect of the soluble silica content on the area of the different Si–O bonds. T, terminal bond vibrations ( $870\text{ cm}^{-1}$  and  $935\text{ cm}^{-1}$ ); P, bridge bond vibrations ( $1008\text{ cm}^{-1}$  and  $1143\text{ cm}^{-1}$ ).

well defined bands at 729, 701 and 660  $\text{cm}^{-1}$ , the last two of which overlap with the Si–O bond symmetric stretching bands in quartz; (ii) another band at 635–610  $\text{cm}^{-1}$ , likewise observed after 8 hours, which grows more intense with time. According to the literature on aluminosilicates, a band in this area is associated with the presence of 6-unit rings. If the ring is simple (S6R) the band appears in the 630–610  $\text{cm}^{-1}$  range [27] and if it is double (D6R), in the 635–570  $\text{cm}^{-1}$  range [27]. This finding alone is, therefore, insufficient to determine whether the ring is simple or double. (iii) Nonetheless, bearing in mind that the band at 516–512  $\text{cm}^{-1}$  is associated with the presence of chabazite family zeolites [13] and that Na-Chabazite, identified in this material with XRD techniques, belongs to this family, the band at 635–610  $\text{cm}^{-1}$  can conclusively be associated with D6R-type structures.

When the ash is activated with solution W15 (spectrum C, Fig. 4 W15), the respective FTIR spectrum exhibits the same bands as in the preceding system, except that the band at 516–512  $\text{cm}^{-1}$  is observed after only 8 h. In other words, the addition of a small amount of monomeric soluble silica appears to spur the activation reactions.

Finally, in systems W50 and W84, where the soluble silica included in the activating solution is gradually increased, different products are formed. When the ash is activated with solution W50 the FTIR spectrum (spectrum C, Fig. 4 W50) shows a very wide band at 725–710  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to 4-unit ring vibrations. Zeolite Y (of the faujasite family) was observed in the diffractograms for system W50. Since the basic structural units of faujasite are 6-unit double rings, the FTIR spectrum should contain a band at 635–570  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the vibration of this type of structure, although according to Mozgawa such bands are not detected in such zeolites [13,27]. Nonetheless bands are observed in this spectrum at 720  $\text{cm}^{-1}$  (attributed to 4-unit ring vibrations) [34,35]. As the reaction advances (180 days), new bands are detected at 637 and 515  $\text{cm}^{-1}$ , which may be assigned to Na-Chabazite, and another very wide band at 712  $\text{cm}^{-1}$  that may be associated with zeolite P. Both crystalline species were identified with X-ray diffraction methods. When the ash is activated with solution W84 the FTIR spectrum (spectrum C, Fig. 4 W84) exhibits a very wide band at 730–710  $\text{cm}^{-1}$ , which is associated with single 4-unit ring (S4R) vibrations [27]. Such structures are characteristic of Gismondine-type zeolites. The band appearing at 610–580  $\text{cm}^{-1}$  can likewise be associated with this family of zeolites. The characterization of zeolite P, which belongs to the Gismondine family, is consistent with the XRD data obtained.

The inclusion of a larger amount of soluble silica in the medium slows zeolite formation. The silica added is more intensely polymerized (and therefore less mobile), slackening its reaction with the fly ash (as observed in the results for the sodium aluminosilicate gel). Therefore, smaller amounts of zeolites are synthesized and they have a higher Si content, as there is more soluble silica available for uptake during their formation.

## 5. Conclusions

The main reaction product formed in the alkali activation of fly ash is an alkaline aluminosilicate-type gel regarded to be a zeolite precursor. This gel comprises primarily two types of Si–O bonds: bridge and terminal bonds. In the absence of soluble silica (solution N) the aluminium content in the resulting gel is higher. The addition of a small amount of monomeric soluble silica (solution W15) spurs the activation reactions. The inclusion of more than 2% soluble silica, however (solutions W50 and W84), modifies reaction kinetics and prompts the formation of more Si-rich gels with a higher percentage of bridge bonds. The presence of soluble silica also affects the rate of crystallization and type of zeolites formed as secondary reaction products. Na-Chabazite (D6R-type), zeolite Y (D6R-type) and/or zeolite P (S4R-type) zeolites are formed.

The degree of reaction of the ash and the Si content in the aluminosilicates formed grows with thermal curing time in all the systems. The gel undergoes polymerization and its structure becomes more orderly (with a predominance of bridge over terminal bonds) with time, and the metastable zeolites initially formed become more stable.

## References

- [1] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, *Cement Concrete Res.* 29 (8) (1999) 1323–1329.
- [2] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, *Langmuir* 19 (2003) 8726–8734.
- [3] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, *Langmuir* 21 (2005) 3028–3036.
- [4] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Cement Concrete Res.* 35 (2005) 1984–1992.
- [5] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (6) (2004) 1141–1145.
- [6] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 207–214.
- [7] A. Dyer, *An introduction to zeolite molecular sieves*, Ed. Wiley, New York, USA, 1988.
- [8] F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccade, *Synthesis of zeolites: an overview; Zeolites: Science and Technology*, Ed. NATO ASI Series 1984, (8), Holland, p. 109–147.
- [9] J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3932–3941.
- [10] A. Palomo, F.P. Glasser, *Brit. Ceram. Trans. J.* 91 (4) (1992) 107–112.
- [11] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, *Chem. Mater.* 17 (12) (2005) 3075–3085.
- [12] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Fuel* 82 (2003) 2259–2265.
- [13] J.A. Gadsden, *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Ed. Butterworths, London, England, 1975.
- [14] X.-H. Jin, L. Gao, J.K.J. Guo, *Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1307–1311.
- [15] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, *Ceram. Int.* 25 (1999) 85–90.
- [16] W. Mozgawa, M. Sitarz, *Mol. Struct.* 614 (2002) 273–279.
- [17] A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, *Fuel* 85 (2006) 625–634.
- [18] A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, *Fuel* 85 (2006) 1960–1969.
- [19] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 225–231.
- [20] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, E. Galuskin, I. Galuskina, *J. Mol. Struct.* 555 (2000) 357–362.

- [21] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *J. Mol. Struct.* 404 (1997) 193–197.
- [22] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 111–119.
- [23] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, *Cement Concrete Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [24] J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, S.J.J. van Deventer, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2976–2986.
- [25] A.T. Bell, *Colloids Surf. A* 158 (1999) 221–234.
- [26] A.V. McCormick, A.T. Bell, C. J Radke, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 1741–1744.
- [27] W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129–137.
- [28] W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, *J. Mol. Struct.* 511–512 (1999) 251–257.
- [29] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 1819–1823.
- [30] M. Handke, M. Sitarz, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* 450 (1998) 229–238.
- [31] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, *J. Mol. Struct.* 511–512 (1999) 281–285.
- [32] D. Novembre, B. Di Sabatino, D. Gimeno, M. Garcia-Vallès, S. Martínez-Manet, *Microporous Mesoporous Mater.* 75 (2004) 1–11.
- [33] E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymonshi, *Advances in Chemistry Series No. 101, Molecular Sieve Zeolites* 16 (1971) 201–229.
- [34] L.V.C. Rees, S. Chandrasekhar, *Zeolites* 13 (1993) 524–533.
- [35] P.K. Dutta, D.C. Shieh, M. Puri, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2332–2336.

## An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash

M. Criado<sup>a</sup>, A. Fernández-Jiménez<sup>a,\*</sup>, A.G. de la Torre<sup>b</sup>, M.A.G. Aranda<sup>b</sup>, A. Palomo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Eduardo Torroja Institute (CSIC), c/ Serrano Galvache, no. 4, 28033 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Department of Inorganic Chemistry, University of Málaga, Campus Teatins s/n, 29071 Málaga, Spain

Received 13 November 2006; accepted 26 January 2007

### Abstract

Soluble silica has a very significant effect on the microstructural and mechanical development of the cementitious materials produced as a result of the alkali activation of fly ash. In this study, four different alkaline solutions with different soluble silica contents were used to activate fly ash. The primary reaction product was a sodium aluminosilicate gel, while different types of zeolites appeared as minority phases. The percentage and composition of these reaction products were found to depend on both the soluble silica content present in the activating solutions and the thermal curing time. In addition, the amount of gel was observed to have a decisive effect on the mechanical strength developing in the material. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Fly ash; Rietveld method; Silicate–sodium oxide ratio

### 1. Introduction

In 1959, V.D. Glukhovshy [1] suggested that the construction industry could benefit from the use of what he called “soil cements”, new cementitious products resulting from attacking certain (natural or industrial waste) aluminosiliceous materials with alkaline salt solutions. The fly ash produced in steam power plants is one such aluminosilicate suitable for alkali activation [2].

Although the mechanisms that regulate the reactions between alkaline activator and fly ash are not fully understood, the models that are gradually being developed afford a fairly precise view of what actually takes place [3,4]. The activation rate and chemical composition of the reaction products depend on factors such as ash particle size and chemical composition, type and concentration of the activator, etc. Nonetheless, the mechanisms that control the general activation process are independent of the values assumed by these variables at any given time. The above findings informed the decision to conduct the present study on the effect of the soluble silica

content in the activating solution on the reaction rate of the “ash-activator” system and the nature of the reaction products. Prior research [5–7] had shown that the  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  ratios have a considerable impact on the “molecular” or “polymeric” species present in the reaction mix and the rate of uptake of these species into the three-dimensional structure of the tectosilicates.

The main reaction product of the alkali activation of fly ash is a sodium aluminosilicate gel. This amorphous material has hitherto been very difficult to characterize, but the understanding of its structure and composition is growing steadily more precise with the increasingly powerful analytical techniques now deployed. According to NMR findings, it does, however, exhibit short-range order, with a three-dimensional structure in which silicon is found in a variety of environments,  $\text{Q}^4(\text{nAl})$ : on this basis, the gel can be regarded to be a “zeolite precursor” [4].

Rietveld methodology consists on the comparison between the measured and calculated powder diffraction patterns. The analysis of the whole pattern minimises the inaccuracies derived of systematic errors inside the raw data such as peaks overlap, preferred orientation(s), peak broadening and lack of a pure standard(s). The Rietveld method is a powerful tool to successfully carry out quantitative phase analysis (QPA) of

\* Corresponding author.

E-mail address: [pesfj18@ietcc.csic.es](mailto:pesfj18@ietcc.csic.es) (A. Fernández-Jiménez).

Table 1  
Elemental composition of Compostilla fly ash, expressed as oxides (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	L.O.I. <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup>	Total
53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	0.73	3.78	1.07	3.59	0.32	100.00

<sup>a</sup>L.O.I. loss on ignition; <sup>b</sup>IR insoluble residue.

crystalline complex systems [8–13] although the crystal structures of all crystalline phases must be known. This methodology is also suited to follow structural changes [14,15] due to different elemental composition. Moreover, the Rietveld methodology has also been extended to indirectly determine the amorphous content in a given crystalline sample by adding a suitable standard [16].

The aim of the present study was to explore the effect of the soluble silica content in a series of activating solutions on the microstructural development of “ash-activator” system reaction products, and to identify and quantify such products and their impact on mechanical development in the material.

## 2. Experimental

### 2.1. Characterization of initial materials

A type F (as defined in ASTM standard C6128–03) fly ash from the Compostilla steam power plant in Spain, consisting primarily of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used in the present study. The chemical composition of the ash (determined as described in Spanish standard UNE 80–230–99) and percentage of reactive silica (established following the procedure set out in Spanish standard UNE 80–225–93) are shown in Tables 1 and 2, respectively. Ninety two per cent of the particles in this ash were <45 μm [17].

The ash was activated with a series of alkaline solutions, all with a practically constant sodium oxide content (≈ 8%), but with varying proportions of soluble silica. The products used to prepare the solutions were laboratory reagents: ACS-ISO 98% pure NaOH pellets supplied by Panreac S.A. and sodium silicate with a density of 1.38 g/cc with the following composition: 8.2% Na<sub>2</sub>O; 27% SiO<sub>2</sub> and 64.8% H<sub>2</sub>O. The chemical composition and certain other properties of each solution are given in Table 3, which also shows the differences in both the silica and the water content achieved by mixing sodium silicate and sodium hydroxide in different proportions.

### 2.2. Methodology

#### 2.2.1. Alkali activation of fly ash

The ash was mixed with the activating solutions described in Table 3 to prepare prismatic paste specimens (1 × 1 × 6 cm). The “solution/ash” ratio used was 0.4 by weight. Specimens were cured at 85 °C for: 8 h, 7, 28, 60, 90 or 180 days. The humidity was kept at >90% at all times. The activated ash specimens were subjected to standard cement strength tests (as per European code EN 196–1) at the different reaction times (12 prisms per test were tested).

After each experiment, the material was grinded (size < 65 μ) and mixed with a small volume of acetone in order to dehydrate the system and then to prevent the material evolution.

#### 2.2.2. Determination of the percentage of reaction products

The hardened pastes were attacked with 1:20 HCl (by volume) to determine the percentage of reaction products generated at the respective reaction times (the HCl used to prepare the solutions 1:20 was hydrochloric acid 37% PA-ACS-ISO). This procedure separates the reaction products (sodium aluminosilicate gel and zeolites) which are dissolved in the acid, from the unreacted ash, which remains in the insoluble residue [18,19]. The dissolved fraction is a parameter that provides information on the conversion factor  $\alpha$ , i.e., how far the reaction has progressed.

The experimental process followed consisted on placing 1 g of the ground (to a powder, particle size < 65 μm) hardened material (activated ash) in a 250-ml flask containing 1:20 HCl. The mix was stirred with a plastic rotor for 3 h, after which it was filtered (through filter paper with a pore size of 15–20 μm) and the insoluble residue was washed with deionised water to a neutral pH. The filter paper containing the residue was placed in a previously weighed platinum crucible, dried on a heat plate and calcined at 1000 °C in a furnace for 1 h. The percentage of the dissolved phases was deduced from the weight loss.

The conversion factor or “ $\alpha$ ” and “IR” or the insoluble residue were determined with Eqs. (1) and (2).

$$\text{IR}(\%) = \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\alpha(\%) = 100 - \text{IR}(\%) \quad (2)$$

where  $P_{\text{initial}}$  is the initial weight of the sample;  $P_{\text{final}}$  is the final weight of the insoluble residue after the HCl attack and calcination at 1000 °C; IR is the unreacted percentage of fly ash (insoluble residue) and  $\alpha$  is the percentage of reaction product.

#### 2.2.3. Sample preparation for amorphous quantitative phase analysis

An external standard was added to all the samples in order to carry out the quantification of amorphous content by the

Table 2  
Reactive silica content in Compostilla fly ash (%)

	IR <sup>a</sup> (KOH+HCl)	S.R. <sup>b</sup>	Total SiO <sub>2</sub>	Not reactive SiO <sub>2</sub>	Reactive SiO <sub>2</sub>
Fly ash	15.56	84.44	53.09	2.65	50.44

<sup>a</sup>IR insoluble residue. <sup>b</sup>S.R. soluble residue.



Table 3  
Chemical composition and properties of the working solutions

Solution	Chemical composition (% of oxides)			SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	pH <sup>a</sup>	$\rho^b$ (g/cm <sup>3</sup> )	[OH <sup>-</sup> ] <sup>c</sup> (M)
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
N	7.81	0	92.19	0	13.93	1.27	7.6
W15	8.41	1.62	89.97	0.19	13.83	1.35	8.6
W50	7.84	5.40	86.76	0.69	13.81	1.43	8.5
W84	7.72	9.07	83.21	1.17	14.04	1.57	9.3

<sup>a</sup>Measured with a Metrohm pH meter. <sup>b</sup>Measured with a pycnometer. <sup>c</sup> Titrated with HCl.

Rietveld method. The chosen standard was  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To obtain this standard  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALFA, 99.997% pure) was ground in an agate ball mill at 200 rpm for 30 min. The solid was then heated at 1500 °C for 6 h in a Pt crucible. The resulting powder was sieved (<0.125 mm) prior to be weighed.

All the samples (original and activated ashes) were mixed with a well known amount of standard as described in [18].

### 2.3. X-ray powder diffraction data collection

Laboratory XRPD patterns were recorded in a Bragg–Brentano (reflection) X’Pert MPD PRO diffractometer (PANalytical) using CuK $\alpha_1$  radiation ( $\lambda=1.54059$  Å), [Ge(111) primary monochromator]. The optics used were a fixed divergence slit (1/2°), a fixed incident anti-scatter slit (1°), a fixed diffracted anti-scatter slit (1/2°) and an X’Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) detector, working in scanning mode with maximum active length. The samples were rotated during data collection at 16 rpm in order to enhance particle statistics. The X-ray tube worked at 45 kV and 35 mA. The data were collected from 10° to 70° (2 $\theta$ ) during ~ 15 min for the original and activated ashes in order to follow activation process. On the other hand, all the artificial mixtures patterns, i.e. ash with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were recorded in the same angular range but during ~ 2 h in order to perform Rietveld QPA, including amorphous content determination.

## 3. Results

### 3.1. Mechanical strength

Fig. 1 shows the variation in compressive strength with curing time for the various working systems (12 prisms per test were tested).

At short curing times (8 h), an increase in the soluble silica content (W50 and W84) favoured the development of high mechanical strength in the material (compressive strength >30 MPa), with values of up to double the strength recorded in matrices activated with solutions with a lower silica content (N and W15,  $\approx$  15 MPa). At slightly longer curing times (20 h), however, a substantial increase was observed in the strength of systems with a lower silica content (N and W15), which equalled or even out-performed the other two systems (compressive strength >40 MPa) in this regard. Longer curing times had a consistently beneficial effect on the

mechanical strength of all the matrices studied throughout the six-month duration of the experiment, with final compressive strength values greater than 70 MPa in all cases.

### 3.2. Selective phase dissolution

As explained in the experimental section, a 1:20 (by volume) HCl attack was used to determine the percentage of reaction product and unreacted fly ash in the material at any given time.

Fig. 2 shows the variation in degree of reaction with curing time for the various working systems. Alpha values were observed to increase with curing time in all the systems studied. One rather striking finding was the lower degree of reaction obtained for system W84 at all ages, despite the high mechanical strength obtained (see Fig. 1). The reasons underlying this behaviour are explained in greater detail below.

### 3.3. XRD mineralogical analysis. Rietveld quantitative amorphous content determination

X-ray powder diffraction patterns for all the materials studied, including the original fly ash, are shown in Fig. 3. Although fly ash is an essentially vitreous material (see halo recorded for 2 $\theta$ =20–35°), it also contains a series of minority crystalline phases such as quartz (SiO<sub>2</sub>, JCPDS 05–0492), mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>, JCPDS 15–0776) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, JCPDS 19–0629). The diffraction pattern changed appreciably after the activation of the original fly ash with the different solutions. It has to be highlighted the shift in the position of the halo attributed to the vitreous phase in the initial ash to slightly higher angular values (2 $\theta$ =25–40°). This effect is indicating the formation of an alkaline aluminosilicate gel [17]. The crystalline phases (quartz, mullite and magnetite) detected in the initial material remained apparently unaltered with activation. Other zeolite-type crystalline phases also appeared after activation, which varied depending on the nature of the activating solution used and curing time.

X-ray powder patterns for fly ash samples alkali activated with solution N are given in Fig. 3, upper-left side. These specimens were found to contain zeolite species such as hydrated

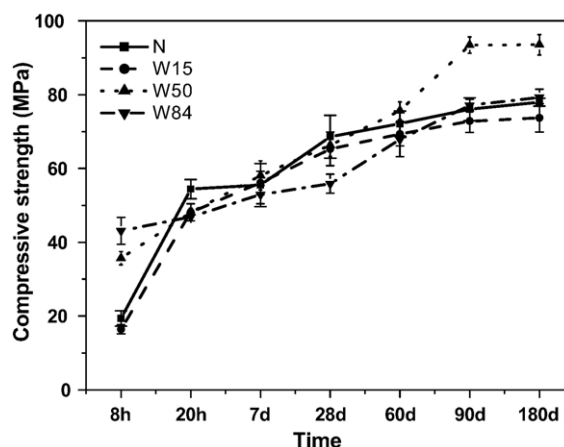


Fig. 1. Mechanical strength vs curing time for the various working systems.

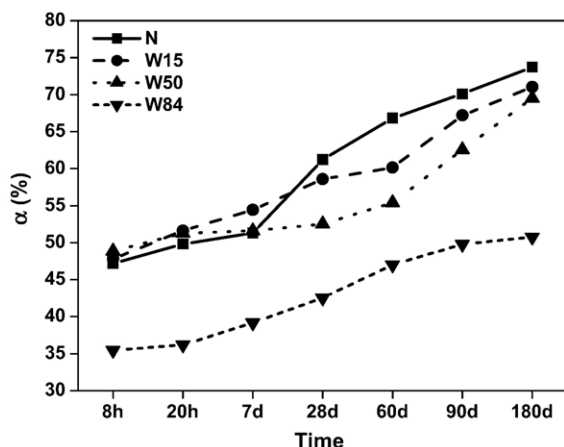


Fig. 2. Conversion factor, “ $\alpha$ ”, vs curing time for the various working systems.

sodalite (also known as hydroxysodalite [20]) ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ , JCPDS 11–0401) with an Si/Al ratio=1 and Na-chabazite (also known as herschelite [20]) ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 19–1178) with an Si/Al ratio=2. The amount of hydrated sodalite-type zeolite formed was observed to remain practically unchanged throughout the test, while the Na-chabazite content increased with

curing time. Zeolite species such as hydrated sodalite and Na-chabazite were also identified on the W15 patterns, see Fig. 3, upper-right side. Here the amount of hydrated sodalite-type zeolite crystallizing was likewise found to remain constant throughout, while the Na-chabazite-type content grew with curing time (as in the preceding case); the higher proportion of silica in the reaction environment was observed to favour the early crystallization of Na-chabazite (after only 8 h).

X-ray powder patterns for fly ash samples alkali activated with solution W50 are also shown in Fig. 3, bottom-left side. An increase in the soluble silica content in the reaction environment quite clearly induced a delay in the formation of zeolite species. Zeolite Y ( $\text{Na}_{1.88}\text{Al}_2\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13.54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 38–0239), with a Si/Al ratio=2.4, for instance, was not detected until the 28th day of treatment. Moreover, while the amount of this species increased with curing time up to 90 days, after 180 days the predominant zeolite species were Na-chabazite and zeolite P ( $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 40–1464) with an Si/Al ratio of 3.4. These changes can be explained by the fact that zeolites are metastable and may undergo successive transformation into one or several more stable phases. Species with a very open structure convert to closed structure zeolites that eventually form analcime (the most stable and densest of

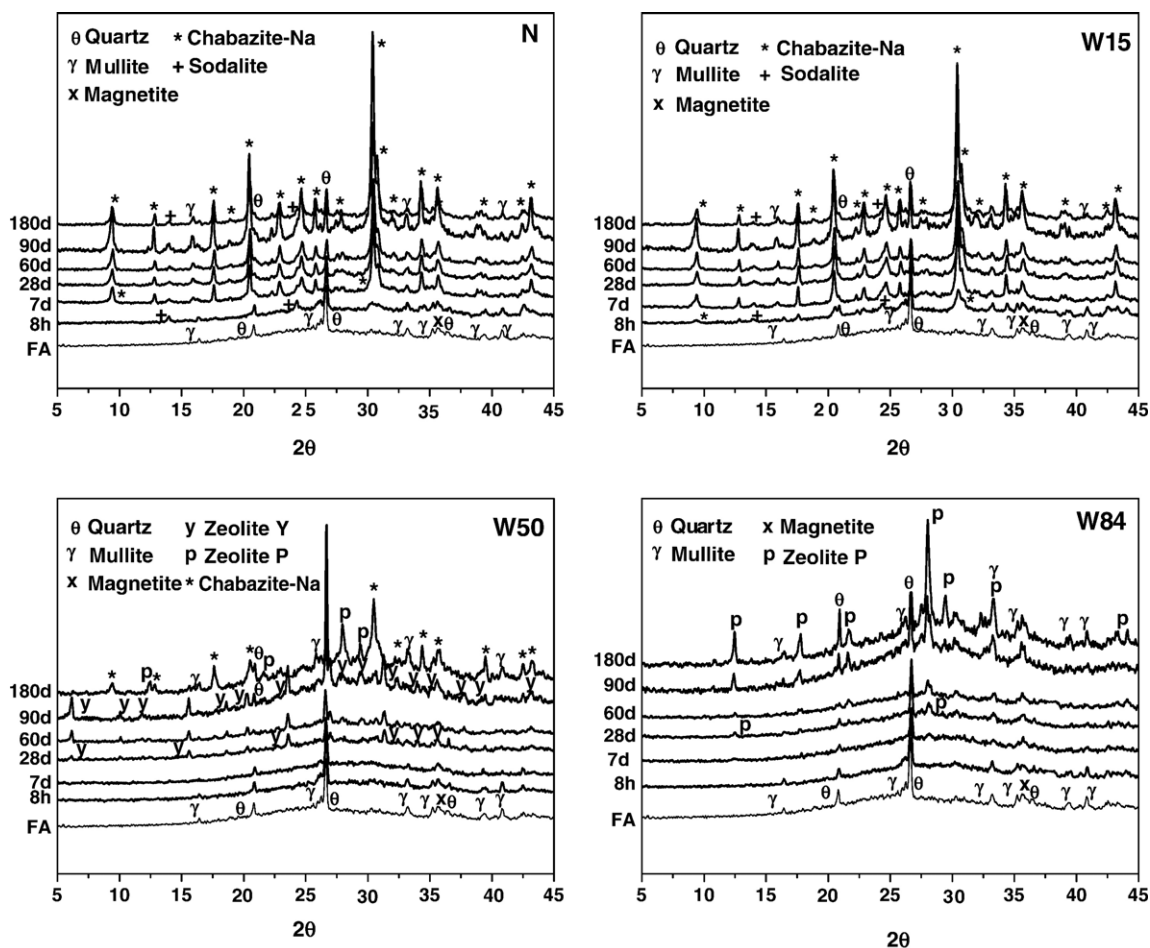


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of Compostilla fly ash and activated ashes with different alkaline solutions. Main peaks due to a given phase have been labelled.

common zeolites) [5]. The present study yielded similar findings: zeolite Y, a species with a pore size of 0.8 nm, gave way to zeolite P, which has a smaller pore size (0.43 nm) [21] alkali. Finally, X-ray powder patterns for fly ash samples alkali activated with solution W84 are also displayed in Fig. 3, bottom-right side. Here, zeolite P-type phases were observed to be formed. The formation of zeolite species was retarded even further in the presence of the higher silica content in this activating environment than in the preceding solutions. Moreover, zeolite P was not detected until the 28th day, although the content of this crystalline phase grew with curing time.

Rietveld QPA was performed for all the artificial mixtures, original or activated fly ashes with  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . These results were used to indirectly infer the amorphous content of all the samples, as detailed in [16]. QPA results, including the amorphous content, are given in Table 4. The amorphous fraction of the material stands for the vitreous component of the unreacted fly ash and the sodium aluminosilicate gel which is the first reaction product of alkali activation. Furthermore, in all the samples studied, the percentage of the amorphous phase was observed to decline over time while the zeolite content rose.

The crystal structures used to perform Rietveld refinements were taken from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). The collection codes for the various structures were:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  73725; quartz 63532; mullite 66263; magnetite 30860; calcite 80869; Na-chabazite 201584; sodalite 72059; zeolite Y 201472; zeolite P 9550; cancrinite 32582 and phillipsite 51639.

Neither the positional nor the thermal vibration parameters were refined. The parameters optimized were: background coefficients, cell parameters, zero-shift error, peak shape parameters (including anisotropic terms if needed), and phase fractions.

A selected range of the Rietveld plot for the initial fly ash mixed with  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is given in Fig. 4(A), where main peaks due to a given phase have been labelled. The same selected range of the Rietveld plots for the mixture of activated fly ash treated with W15 solution after a reaction time of 8 h with the standard and the activated fly ash treated with W84 after 90 days with standard are given in Fig. 4(B) and (C) respectively.

#### 4. Discussion

The alkali activation of fly ash is a chemical process in which the vitreous structure of most of its particles is converted into a compact cementitious skeleton [2,22,23]. Earlier studies [4,17,24] showed that the main reaction product of the alkali activation of fly ash is a sodium aluminosilicate gel. This aluminosilicate exhibits long- and medium-range disorder, making it amorphous to X-ray diffraction, but at the nanometric level it is found to have a zeolite-type three-dimensional structure [4]. One of the most ambitious objectives pursued by researchers (in any line of work) has traditionally been not only to quantitatively monitor but to obtain quantitative control over the chemical reactions involved in the formation of the desired products. In the case of the generation of new cementitious

Table 4

Rietveld quantitative phase analysis, including amorphous content, of the initial (Compostilla) and activated fly ash

Sample	Amorphous <sup>a</sup>	Mullite	Quartz	Magnetite	Calcite	Zeolite					
						Na-chabazite	Cancrinite	Sodalite	Y	P	Phillipsite
Fly ash	83.4 <sup>b</sup>	7.0	8.2	1.4							
N8h	86.8	3.8	3.9	0.6		2.1	0.8	2.0			
N7d	71.4	1.6	1.5	0.7		22.2	1.3	1.3			
N28d	68.5	1.5	1.2	0.7		25.7	1.3	1.1			
N60d	65.0	1.6	1.3	0.6		29.4	1.3	0.8			
N90d	60.7	1.5	1.4	0.7		33.7	1.3	0.7			
N180d	57.1	3.2	2.6	0.6		34.2	1.4	0.9			
W158h	78.1	5.7	4.5	0.7		9.9		1.1			
W157d	66.0	1.7	1.4	0.9		27.3	1.1	1.6			
W1528d	63.0	1.7	1.4	0.9		30.0	1.2	1.8			
W1560d	63.7	1.8	1.2	1.0		29.4	1.3	1.6			
W1590d	57.8	3.5	1.8	0.9		33.9	1.3	0.8			
W15180d	55.4	3.4	2.0	0.7		36.8	0.9	0.8			
W508h	91.2	4.7	3.1	1.0							
W507d	96.0	1.6	1.6	0.8							
W5028d	91.0	1.0	1.5	0.7					5.7		
W5060d	89.1	1.0	2.1	0.7					7.1		
W5090d	88.8	0.6	1.7	0.6					8.3		
W50180d	80.9	2.3	1.5	0.8		2.3				2.0	10.1
W848h	91.9	3.6	4.0	0.4							
W847d	96.5	1.4	1.8	0.4							
W8428d	95.3	1.0	1.4	0.4							
W8460d	93.0	1.2	1.5	0.4							
W8490d	86.2	1.9	1.0	0.6	1.0					1.1	0.7
W84180d	83.1	2.3	1.5	0.8	1.2					2.3	1.6
										6.1	3.2
										6.7	4.4

<sup>a</sup>Amorphous=vitreous phase in the initial ash+sodium aluminosilicate gel (primary reaction product in alkali activation).

<sup>b</sup>Amorphous=vitreous phase in the initial ash.



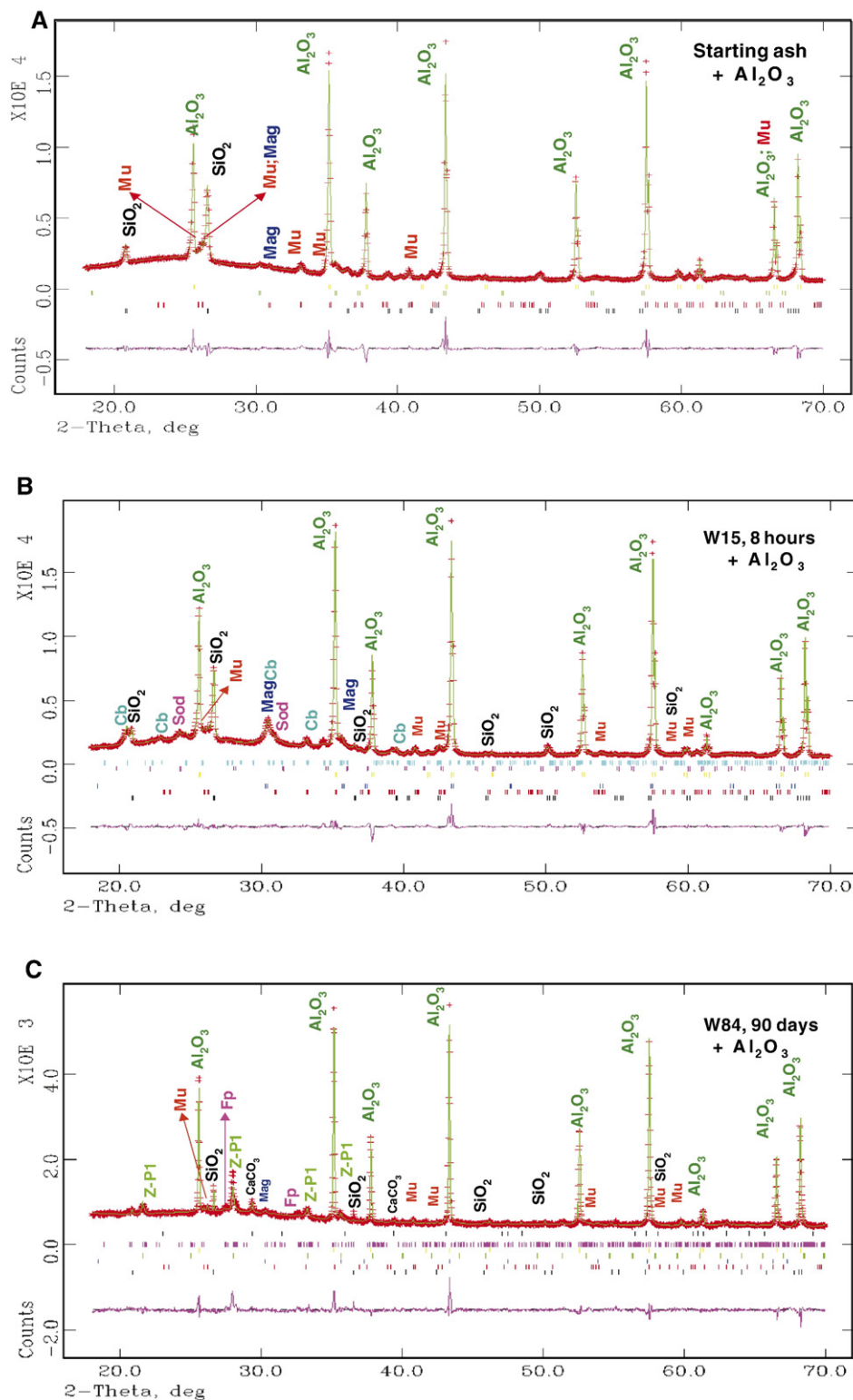


Fig. 4. Selected range of the Rietveld plots for the mixtures of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with A) original fly ash; B) activated fly ash with W15 solution (8 h); C) activated fly ash with W84 solution (90 days). Mu: mullite; Mag: magnetite; Sod: sodalite; Cb: Na-chabazite; Z-P1: zeolite P; Fp: phillipsite.

materials (zeocements or zeoceramics) through the alkali activation of aluminosilicates, this objective has been met by attacking these materials with hydrochloric acid [18,19,25]. A step forward in the relevant research prompted the authors of the present paper to quantitatively correlate the type of system

studied (with a higher or lower soluble silica content) with the amount of cementitious gel generated and the mechanical properties acquired by the material in response to gel content. An attack with 1:20 (by volume) HCl dissolves the reaction products. Consequently, the results obtained from that attack

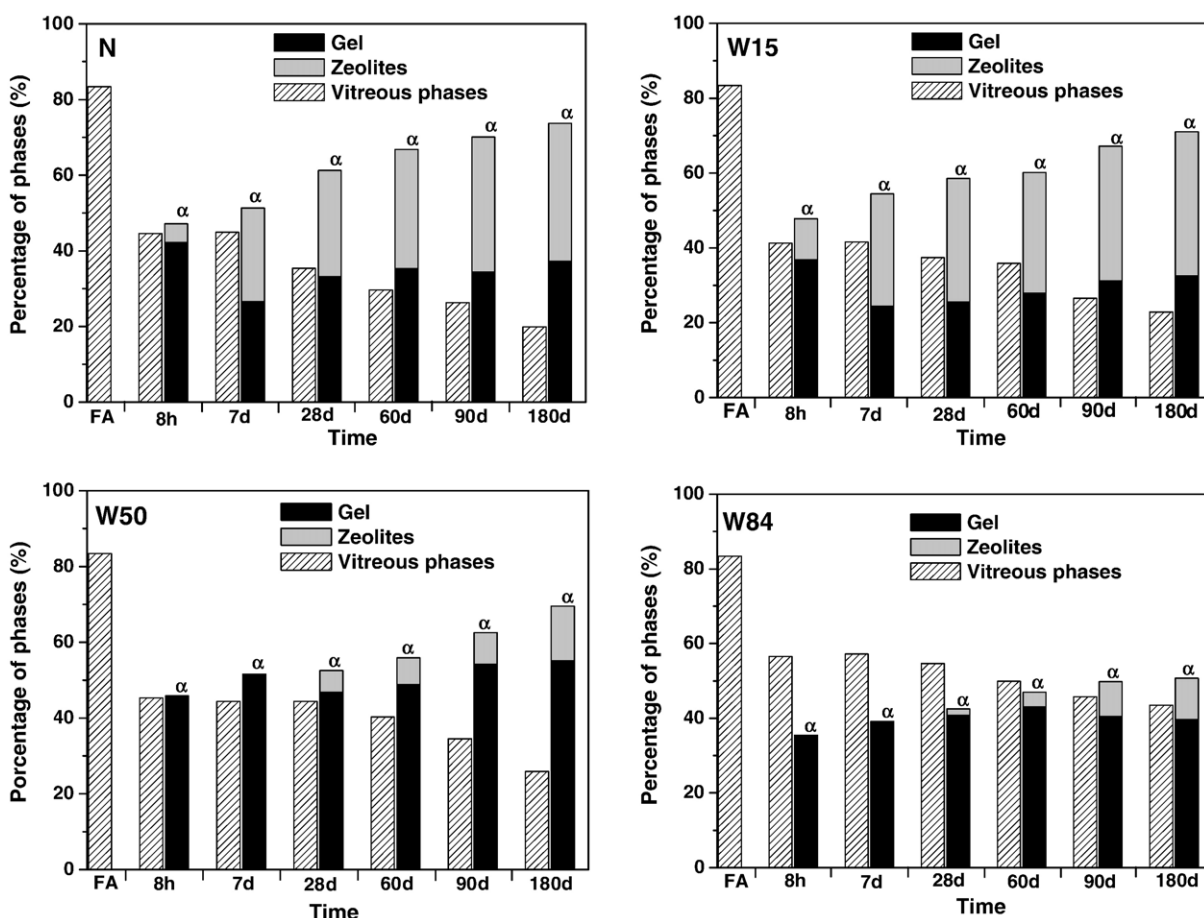


Fig. 5. Percentage of the different phases comprising the initial and the alkali activated ashes.

(see Fig. 2), in conjunction with Rietveld QPA results, can be substituted into Eqs. (3) and (4) to determine the percentage of the vitreous phase still present (Glass), as well as the amount of zeolites (Z) and sodium aluminosilicate gel (Gel) in each of the materials studied.

$$\alpha(\%) = \text{Gel}(\%) + \text{Z}(\%) \quad (3)$$

$$\text{IR}(\%) = \text{Glass}(\%) + \text{Mu}(\%) + \text{Q}(\%) + \text{Fe}(\%) \quad (4)$$

Where  $\alpha$  is the conversion factor (% of material dissolved in the 1:20 HCl); Gel is the per cent of sodium aluminosilicate gel and Z the percentage of zeolites (calculated with the Rietveld method, see Table 4).

IR, in turn, stands for the insoluble residue in 1:20 HCl (% insoluble phase, see Fig. 2); Glass is the percentage of unreacted vitreous phase; Mu is the percentage of mullite; Q is the percentage of quartz and Fe is the percentage of magnetite (all found with Rietveld methodology, see Table 4).

Fig. 5 shows the variation over time in conversion factor  $\alpha$  (i.e., gel plus zeolites), and vitreous phases present in the initial ash for each and every one of the working systems. The amount of vitreous phase present in the initial ash declined substantially with increasing reaction time in all the systems,

since this was the phase that feeds the activation reactions. This decline tapered with time in systems W50 and W84; this is pointing out that when soluble silica is highly polymerized, as in the case of solutions W50 and W84 (see Fig. 6) [26], ash dissolution takes place more slowly due to large saturation of the ionic silica species.

As mentioned above, the conversion factor  $\alpha$ , at any given time is closely related to the amount of gel and zeolites forming in the activated ash. An analysis of the variation in the two phases (gel and zeolites) in each system studied reveals that the percentage of zeolites always grows at the expense of the percentage of gel (see Fig. 5). In other words, this may provide confirmation of the hypothesis long sustained that the sodium aluminosilicate gel is a zeolite precursor [27] with a thermodynamic tendency, therefore, to crystallize into a zeolite.

Moreover, the highest initial and final mechanical strengths (see Fig. 1) were consistently obtained with the systems having higher soluble silica content (W50 and W84). That means that the delay in the initial dissolution of the ash (see Fig. 2) observed in systems with high percentages of soluble silica and the concomitant deceleration of activation kinetics are offset by the formation of large molecular species and consequently a denser, more compact and stronger gel [28]. It might also be reasonably assumed that the energy needed to reorganize these molecules into nanocrystals must be much greater than in

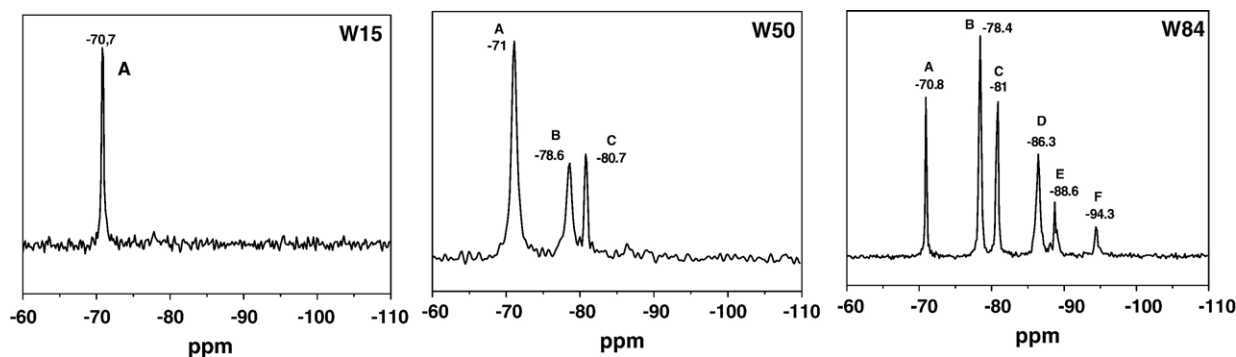


Fig. 6.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the liquid activation solutions.

systems N and W15 and that therefore the amount of zeolites forming in the systems containing a high soluble silica content is much smaller than the amount generated in the other two systems (see Table 4 and Fig. 5).

Systems N and W15 were observed to contain the same zeolites: cancrinite ( $(\text{Na}_2\text{O})_{1.3}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{2.01}(\text{H}_2\text{O})_{1.65}$ , JCPDS 75–2318) (not labelled in the patterns in Fig. 3 due to its low percentage), sodalite and Na-chabazite. A small amount of monomeric silica (see Fig. 6) has no effect on the type of zeolite formed, although it does hasten reaction kinetics (system W15 favours the crystallization of Na-chabazite, the most stable and predominant species under these working conditions). While cancrinite and sodalite form readily under favourable local conditions (in terms of alkalinity and composition), their subsequent crystalline formation or growth is prevented because of the unpropitious conditions (particularly as regards composition) prevailing in the system as an other [6]. In the two matrices with an abundance of soluble silica and a higher degree of polymerization, different zeolite species form. Logically, the percentage of zeolites in these systems also grows with time. The amount of zeolite Y, detected in system W50 after 28 days, rises up to a reaction time of 90 days and then disappears, giving way to Na-chabazite, zeolite P and phillipsite ( $(\text{K},\text{Na})_2(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}4\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 46–1427) (not labelled on the diffractograms in Fig. 3 because the amount is very small and the respective diffraction peaks may overlap with the zeolite P peaks), the species that prevail after 180 days. The zeolite species that crystallize in system W84 after 28 days are zeolite P and phillipsite; the percentage of these zeolites rises with reaction time (see Table 4).

Rietveld quantitative analysis reveals that the crystalline phases in the initial ash (quartz, mullite, magnetite) are not as inalterable as the findings of prior studies [24,29,30], but rather undergo minor alterations during the activation process. Table 4 gives the quartz, mullite and magnetite content for all the samples. These results show that while the percentage of quartz and mullite declined, magnetite did not appear to be impacted by the alkaline attack.

These data suggest that the aggressive conditions required for the reaction to take place affected both quartz and mullite, albeit slightly. This observation in fact concurs with prior findings [31], in which a scanning electron microscopic study detected alterations on the surface of mullite crystals.

Finally, Fig. 7 shows the variation in both mechanical strength (A) and the amount of gel formed (B) in terms of the percentage of soluble silica added. Higher strength values were found at all reaction times for system W50, which was, in turn, the system with the highest percentage of gel (see Fig. 7), followed by systems W84, N and W15 in descending order. The low level of reactivity correlated with high strength in W84 series may confirm the hypothesis of P. Duxson et al., J. Provis et al. [32] by which mechanical strength is likely to be derived from contributions from gel and “aggregated” materials.

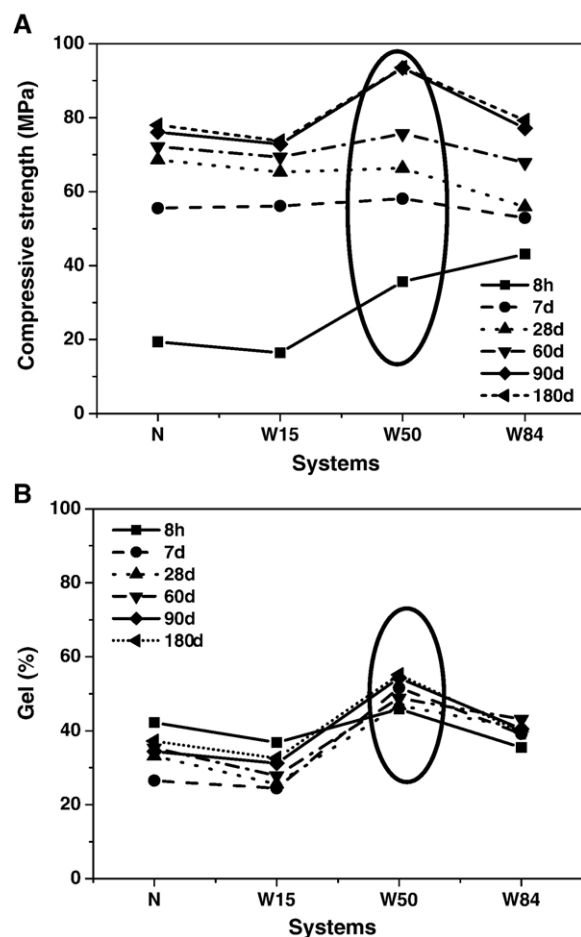


Fig. 7. Variation in mechanical strength (A) and amount of gel formed (B) versus the percentage of soluble silica added.

Results show that the mechanical strength development of these types of materials depends not only on the reaction degree (see Fig. 2) but also on the nature and composition of the reaction products, the aluminosilicate gel being the main product of reaction inducing the mechanical properties. The higher the amount of this “prezeolite”, the higher the mechanical strength (see Fig. 7). On the other hand, a high content of crystalline zeolites prevents the high mechanical strength development. This is the reason why systems N and W15, although having a high conversion factor, develop lower mechanical strength than system W50.

## 5. Conclusions

- Upon activation the amount of vitreous phase present in the initial fly ash declines with time, since this is the phase that essentially feeds the activation reaction.
- The material owes its good mechanical performance primarily to the sodium aluminosilicate gel.
- Zeolites are formed as secondary reaction products. At the present curing temperature of 85 °C the percentage of zeolites increases with curing time at the expense of the percentage of gel. The inclusion of a greater amount of soluble silica in the environment retards zeolite formation, mainly due to the higher degree of polymerization of such silica. Consequently, systems W50 and W84 had higher gel content than systems N and W15.
- The amount of quartz and mullite slightly declines at longer reaction times. These phases are partially attacked under the aggressive conditions prevailing in such reactions.

## Acknowledgements

This study was funded by the Directorate General of Scientific Research (project BIA2004–04835). The Spanish Council for Scientific Research (CSIC) and the European Social Fund co-financed a 13P-PC2004L contract in connection with this study. The authors wish to thank J. García and A. Gil for their assistance in the preparation of the specimens.

## References

- [1] V.D. Glukhovshy, Soil silicates, Gosstroy publish, Kiev (Ukraine), 1959.
- [2] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes. A cement for the future, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329.
- [3] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [4] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1141–1145.
- [5] A. Dyer “An introduction to zeolite molecular sieves”, Ed. Wiley New York (USA), 1988.
- [6] F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccade, Synthesis of zeolites: an overview, *Zeolites: Science and Technology*, Ed. NATO ASI Series 80 Holand 1984 109–147.
- [7] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali Activation of fly ash. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio. Part I: FTIR study, *Microp. Mesop. Mat.* (submitted for publication).
- [8] M. Paul, Application of the Rietveld method in the cement industry, *Microstructure Analysis in Materials Science Freiberg (Germany)*, 2005.
- [9] N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen, L.M.D. Cranswick, T. Lwin, E. Groleau, G. Stephenson, M. Aylmore, N. Agron-Olshina, Outcomes of the international union of crystallography commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 383–400.
- [10] A.G. de la Torre, A. Cabeza, A. Calvente, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Full phase analysis of Portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction, *Anal. Chem.* 73 (2001) 151–156.
- [11] A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1169–1176.
- [12] I. Pajares, A.G. De la Torre, S. Martínez-Ramírez, F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, M.A.G. Aranda, Quantitative analysis of mineralized white Portland clinkers: The structure of Fluorellestadite, *Powder Diffr.* 17 (2002) 281–286.
- [13] A.H. De Aza, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, F.J. Valle, S. De Aza, Rietveld quantitative analysis of Buen Retiro porcelains, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 449–454.
- [14] I. Juel, E. Jons, The influence of earth alkalis on the mineralogy in a mineralized Portland cement clinker, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 893–897.
- [15] S.J. Barnett, C.D. Adam, A.R.W. Jackson, P.D. Hywel-Evans, Identification and characterisation of thaumasite by XRPD techniques, *Cem. Concr. Compos.* 21 (1999) 123–128.
- [16] A.G. De la Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 196–202.
- [17] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements, *Fuel* 82 (2003) 2259–2265.
- [18] A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity, *Fuel* 85 (2006) 625–634.
- [19] A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part II. Degree of reaction, *Fuel* 85 (2006) 1960–1969.
- [20] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, Ed. Krieger Florida (USA), 1973.
- [21] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, Ed. Elsevier Science BV 137 Amsterdam (Holland) 2001.
- [22] P. Krivenko, Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability, performance and durability of cementitious materials, in: H. Justnes (Ed.), *Proc. of 10th Int. Cong. Chem. Cem.(ICCC)*, 1997, vol. 4 Gotheburg (Sweden).
- [23] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activated fly ashes: properties and characteristics, in: G. Grieve, G. Owens (Eds.), *Proc. of 11th Int. Cong. Chem. Cem. (ICCC)* vol. 3 Durban (South Africa), 2003, pp. 1322–1340.
- [24] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1984–1992.
- [25] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 225–231.
- [26] G. Engelhardt, D. Michel “High Resolution Solid State NMR of silicates and zeolite”, Ed. Wiley, (1987), London, UK.
- [27] A. Palomo, F.P. Glasser, Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *Br. Ceram., Trans. J.* 91 (1992) 107–112.
- [28] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation fly ashes, *Microp. Mesop. Mat.* 91 (2006) 111–119.
- [29] Z. Xie, Y. Xi, Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1245–1249.
- [30] A. Molina, C. Poole, A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash, *Miner. Eng.* 17 (2004) 167–173.
- [31] A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado, “Geopolymers”: same basic chemistry, different microstructures, *Mater. Constr.* 54 (2004) 77–91.
- [32] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf., A* 269 (2005) 47–58.





# Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR Survey

M. Criado, A. Fernández-Jiménez \*, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz

*Eduardo Torroja Institute (CSIC), c/Serrano Galvache, n°4, 28033 Madrid, Spain*

*Instituto Ciencia de Materiales (CSIC), Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

Received 9 February 2007; received in revised form 28 May 2007; accepted 31 May 2007

## Abstract

$^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectroscopy was used to characterize the reaction products resulting from the alkali activation of a type F fly ash. Specifically, analyses focused on the degree of polymerization of the activating solution ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio = 0.0, 0.19, 0.69 and 1.17) and thermal curing time (from 8 h to 180 days at 85 °C). The results obtained showed that the degree of polymerization of the predominant silica species in the activation solutions plays an important role in the kinetics, structure and composition of the gel initially formed. The alkaline aluminosilicate gel formed exhibits short-range order, with the silicon appearing in a wide variety of  $\text{Q}^n(\text{nAl})$  ( $n = 0, 1, 2, 3$  and 4) environments. In the absence of soluble silica ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio = 0.0, 0.19), the Al-rich gels initially generated evolved rapidly into zeolites. At higher levels of anion polymerization ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio  $\geq 0.5$ ), zeolite crystallization was retarded.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Fly ash;  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR; Silicate–sodium oxide ratio

## 1. Introduction

The alkali activation of fly ash (AAFA) is a unique procedure in which the greyish-black powdery ash (FA) is mixed with alkaline activators (alkaline solutions) and then cured at a certain temperature. The formed paste by mixing the fly ash and the alkali dissolution sets and becomes hardened as Portland cement does [1–5]. Previous studies [6–9] have shown that the primary reaction product formed in AAFA is an X-ray amorphous aluminosilicate gel (N–A–S–H) containing silicon and aluminium tetrahedra randomly distributed in tetrahedral networks. The cavities formed in these gels when the networks are cross-linked can accommodate alkaline cations that offset the electrical charge generated due to  $\text{Si}^{4+}$  replacement by  $\text{Al}^{3+}$  ions [1–3]. Moreover, the short-range structural order exhibited by the nano-crystalline materials that appear in a subse-

quent stage improves the mechanical properties of the hardened pastes. In some cases several types of zeolites (hydroxysodalite, Na-chabazite, zeolite Y, and so on) also form as secondary reaction products [7–10].

Prior papers stressed the importance of the characteristics of the prime materials (“reactive” aluminium plays a key role in the kinetics of aluminosilicate gel formation [8]), the curing conditions (time and temperature) [3,4,11–13] and the nature and concentration of the alkali activator used [10,14]. In addition, the presence of soluble silica is known to improve the mechanical properties of the resulting material [4–6] at early ages. Palomo et al. found that after curing at 85 °C for 24 h, different types of fly ash activated with 8–12 M NaOH yielded a material with mechanical strength ranging from 35 to 40 MPa [2], and up to 90 MPa when waterglass was added to the NaOH solution ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.23$ ) [4].

In light of the difficulties encountered in the XRD characterization of alkaline aluminosilicate gel reaction products (zeolite precursors), conscientious efforts have been made in recent years to interpret the information furnished

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 302 04 40; fax: +34 91 302 6047.  
E-mail address: anafj@ietcc.csic.es (A. Fernández-Jiménez).

by other analytical techniques [3,8–13]. In one previous study [10] using infrared spectroscopy, for instance, the gel was found to comprise primarily bridge and terminal Si–O bonds. The presence of soluble silica showed to affect the rate of crystallization and type of zeolites formed as secondary reaction products ((D6R-type) Herschelite; zeolite Y; (S4R-type) zeolite P) [9,10].

Earlier papers [6–8,11] described the advantages of NMR techniques for characterizing three dimensional short-range ordered materials in which silicon is found in a variety of environments, predominantly  $Q^4(nAl)$  ( $n = 0, 1, 2, 3$  and  $4$ ).

The present study aimed to establish a correlation between the presence of soluble silica in the activating solution and the nature and composition of the reaction products formed (N–A–S–H gel and zeolites) as well as reaction kinetics. Three solutions with different  $SiO_2/Na_2O$  ratios and an 8 M NaOH control solution were used to activate the fly ash.  $^{29}Si$  MAS-NMR spectroscopy was used [10] in this study to reach a clearer understanding of the mechanisms controlling the activation processes involved and their respective kinetics.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

A class F (ASTM C 618-03) fly ash from the steam power plant at Compostilla, Spain was used in the present study. The chemical composition of the initial ash is given in Table 1 and a much more exhaustive characterization in a previous paper [7].

The ash was activated with a series of alkaline solutions, all with a practically constant sodium oxide content ( $\approx 8\%$ )<sup>1</sup>, but with varying proportions of soluble silica and consequently with variable  $[OH^-]$  content (pH varies from 13.83 to 14.04). The chemical composition and certain other properties of each solution are given in Table 2, which also shows the differences in both the silica and the water content achieved by mixing sodium silicate solution and sodium hydroxide solution in different proportions. The products used to prepare the solutions were laboratory reagents: ACS-ISO 98% pure NaOH pellets supplied by Panreac S.A. and sodium silicate with a density of 1.38 g/cc with the following composition: 8.2%  $Na_2O$ ; 27%  $SiO_2$  and 64.8%  $H_2O$  supplied by Manuel Riesgo S.A.

The pastes were prepared by mixing the fly ash with activating solutions, using a liquid/solid ratio of 0.4, by mass. The pastes were cured in an oven at 85 °C for 8 h and 7, 28, 90 and 180 days. After the thermal treatment materials were ground, mixed with acetone and dried with a vacuum pump (acetone dehydrates the system to prevent further evolution of the material). Finally, the materials were

XRD and MAS-NMR-characterized. The nominal Si/Al composition of the pastes prepared was 1.89, 1.93, 2.02, and 2.10 when the fly ash was activated with solutions N, W15, W50 and W84.

### 2.2. Techniques

$^{29}Si$  MAS-NMR (Avance-400 Bruker apparatus) analyses were conducted on the initial fly ash, the alkaline solutions and the pastes formed at the various reaction times. The  $^{29}Si$  resonance frequency was 79.5 MHz and the spinning rate 10 kHz. Spectra were obtained after irradiation of the sample with a  $\pi/2$  pulse (5  $\mu s$ ). The time between accumulations was 5 s. All measurements were taken at room temperature with TMS (tetramethylsilane) as the external standard. The error in chemical shift values was estimated to be lower than 0.5 ppm. Samples were exposed to a strong magnetic field prior to characterization to lower the iron content and thereby reduce paramagnetism-induced distortions in NMR spectra. The crystalline phases forming during fly ash activation were identified with XRD (Philips PW-1730).

## 3. Results

Although the primary aim of this study was to acquire an understanding of the nanostructure of the aluminosilicate gel formed as a result of the alkali activation of fly ash, exploration of this question was preceded by the characterization of the prime materials used (ash and alkaline solutions).

### 3.1. Prime materials

Fig. 1 shows the spectrum for the initial ash. Its very wide and poorly defined profile is indicative of the heterogeneous distribution of the silicon atoms in this material. Deconvolution of the NMR spectra revealed the presence of eight components [7]. The peaks detected at  $\approx -80, -84, -94, -100, -104$  and  $-108 \pm 1$  ppm were associated with the initial vitreous material [7,15]. The peak at  $-90$  ppm was attributed primarily to the  $Q^3(3Al)$  Si units in the mullite present in the fly ash [16], while most of the peaks appearing above  $-108$  ppm were assigned to different crystalline phases of silica ( $Q^4(0Al)$  signals) [17]. The results of deconvoluting the initial ash spectrum, assuming constant bandwidth, are listed in Table 3.

Fig. 2 shows the  $^{29}Si$  MAS-NMR spectra of the three solutions containing soluble silica used in the study (W15, W50 and W84). The solution W15 spectrum exhibited a single peak at  $-70.7$  ppm, associated with the presence of  $Q^0$  units (monomers) [17]. The solution W50 spectrum had three peaks, one more intense at  $-71$  ppm and the other two at  $-78.6$  ppm and  $-80.7$  ppm; these signals were respectively assigned to  $Q^0$ ,  $Q^1$  (dimer) and  $Q_{cy}^2$  (cyclic trimer) units [17]. The six peaks observed on the solution W84 spectrum, at positions  $-70.8, -78.4, -81.0,$

<sup>1</sup> Due to the high level of  $Na_2O$  in these systems, this variations in the concentration of alkalis ( $8 \pm 0.34$ ) can be considered not affecting the reactions development.

Table 1  
Chemical analysis of the initial fly ash (%)

L.I.(%)	I.R.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Total
3.59	0.32	53.09	24.80	8.01	2.44	1.94	0.23	3.78	0.73	1.07	100

L.I. = loss on ignition; I.R. = insoluble residue.

Table 2  
Chemical composition and properties of the working solutions

Solution	Chemical composition (% of oxides)			SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O modulus	pH <sup>a</sup>	$\rho^b$ (g/cm <sup>3</sup> )	[OH <sup>-</sup> ] <sup>c</sup> (M)
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O				
N	7.81	0	92.19	0	13.93	1.27	7.6
W15	8.41	1.62	89.97	0.19	13.83	1.35	8.6
W50	7.84	5.40	86.76	0.69	13.81	1.43	8.5
W84	7.72	9.07	83.21	1.17	14.04	1.57	9.3

<sup>a</sup> Measured with a Metrohm pHmeter.

<sup>b</sup> Measured with a pycnometer.

<sup>c</sup> Titrated with HCl.

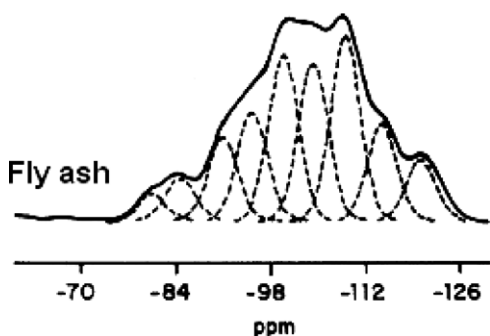


Fig. 1. <sup>29</sup>Si MAS-NMR of the initial fly ash.

–86.3, –88.6 and –94.3 ppm, are indicative of a more intense polymerization of the Si tetrahedra. In the literature of sodium silicates [17–21], these signals are attributed to the presence of monomers, dimers, linear trimers and bridged cyclic tetramers, see Fig. 2b [17]. These data show that for similar concentrations of Na<sub>2</sub>O (see Table 2), the increase on the silicate ion concentration induce a greater polymerization of the silicate units in the solution [17].

### 3.2. Alkali-activated fly ash pastes

The pastes obtained at different thermal curing ages were XRD-characterized prior to NMR analysis. Although the XRD results are not described here, some of the findings are shown in Fig. 3.

Generally speaking, the main reaction product was a sodium aluminosilicate gel, from which certain zeolites

may form as secondary products. This aluminosilicate gel can be regarded to be a zeolite precursor [8,22]. The type and amount of zeolites found varied with the nature of the alkaline activator and thermal curing time.

In pastes activated with solutions N and W15, for instance, hydroxysodalite and Na-chabazite were detected at a reaction time of 8 hours. The amount of Na-chabazite increased with curing time and was slightly higher in the materials generated when the ash was activated with solution W15 (9.9% after 8 h and 36.8% after 180 days (see Fig. 3a) [22]).

In samples activated with the W50 solution, however, zeolites were not detected until the 28th day of thermal treatment (5.7% zeolite Y, see Fig. 3b) [22]. Zeolite Y was observed to gradually evolve into phillipsite (8.3% zeolite Y after 90 and 10.1% phillipsite after 180 days). Small amounts of Na-chabazite were also detected (2.3%) at 180 days (see Fig. 3b) [22]. Finally, the amount of zeolites detected was lower in the products generated when solution W84 was used as the activator: zeolite P was detected only after 28 days (increasing from 1.1% to 6.7% at 180 days (see Fig. 3b) [22]). Small amounts of phillipsite (0.7% at 28 days and 4.4% at 180 days, see Fig. 3b) were also observed to form in these samples [22].

The <sup>29</sup>Si NMR spectra of fly ash activated with the different alkaline solutions are shown in Figs. 4 and 5. The changes detected in these spectra reveal chemical transformations taking place during alkali activation of the initial fly ash. The experimental profiles were deconvoluted with WIN NMR 1D software, using the assignments reported

Table 3  
Deconvolution of the <sup>29</sup>Si MAS-NMR fly ash spectrum

Pos. (ppm)	–80.1	–84.5	–90.8	–95.2	–99.8	–104.3	–109.1	–114.5	–120.4
Width	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.21	5.51
Integral (%)	2.90	4.56	9.04	11.64	17.80	17.00	19.93	10.50	6.63

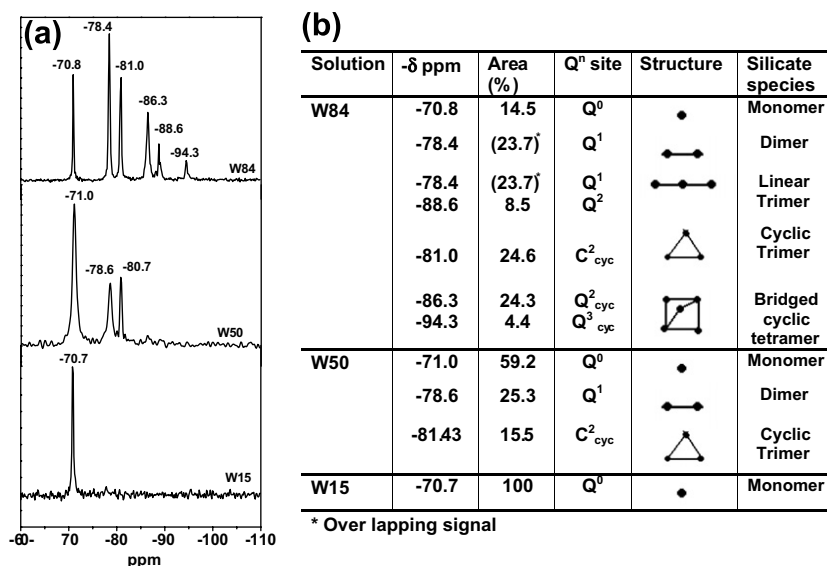


Fig. 2. (a)  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of the alkaline solutions used; (b)  $^{29}\text{Si}$  chemical shift,  $\delta$ , of the silicate anion in silicate solutions, identified in accordance with the literature [17,18].

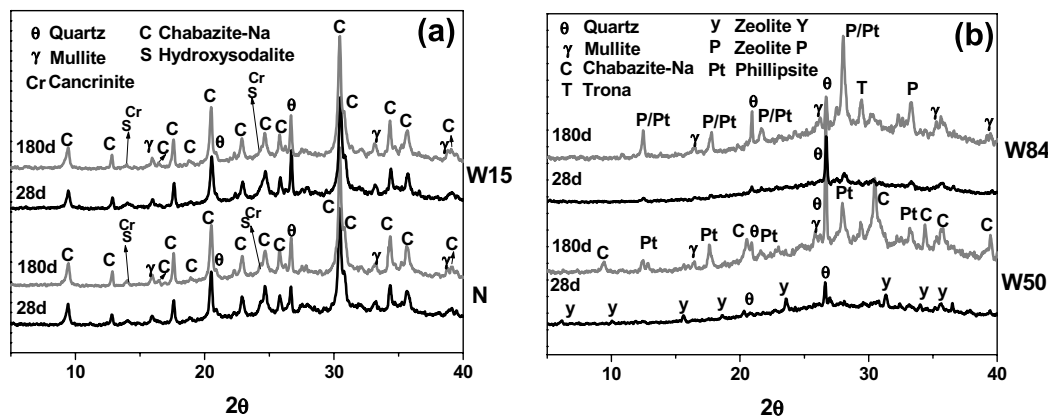


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of ash activated with different alkaline solutions (28 and 180 days).

in previous studies [8,11,17,18]. In the present analysis, a constant bandwidth was assumed for all components. The results obtained are described in Figs. 4 and 5.

After 8 h of reaction time, the spectra obtained for the pastes activated with solutions N and W15, shown in Fig. 4a and b, exhibited peaks at -84, -88, -93, -99, -104 and  $-108 \pm 1$  ppm, i.e., signals located in approximately the same positions as the spectra of certain zeolites (see Table 4) [17,18,23–25]. The area of the signal at -84 ppm, assigned to hydroxysodalite-type  $\text{Q}^4(4\text{Al})$  units [23] (phase detected in XRD analysis, see Fig. 3a [22]), remained practically unchanged throughout the activation process. The signals appearing at -88, -93, -99, -104 and -108 ppm, were attributed to silicon tetrahedra surrounded, respectively, by  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_1$  and  $\text{Si}_4$  [17,18,24,25] (see Table 5) in the Na-chabazite structure [17,18]. The signals appearing at values higher than

-108 ppm were associated with  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  units, i.e., silica polymorphs [17] such as quartz (-108 ppm), coesite (-108, -113.9 ppm) or cristobalite (-108 ppm).

The growing intensity of the  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  and  $\text{Q}^4(2\text{Al})$  components with curing time (7, 28, 90 and 180 days) is indicative of the progressive increase in the amount of silicon units incorporated into the tectosilicate formed. The similarity between the spectra found for N and W15 pastes suggests that the addition of a small amount of monomeric soluble silica in the system has no effect on the nature or composition of the reaction products. For short reaction times (8 h of thermal curing) however, peak resolution was better in W15 than in N spectra.

In the W50 and W84 spectra (ash activated with W50 and W84 solution;  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 0.5$ ), shown in Fig. 5a and b, resolution was lower and the profile wider, suggesting that the silicon was surrounded by a wider range of



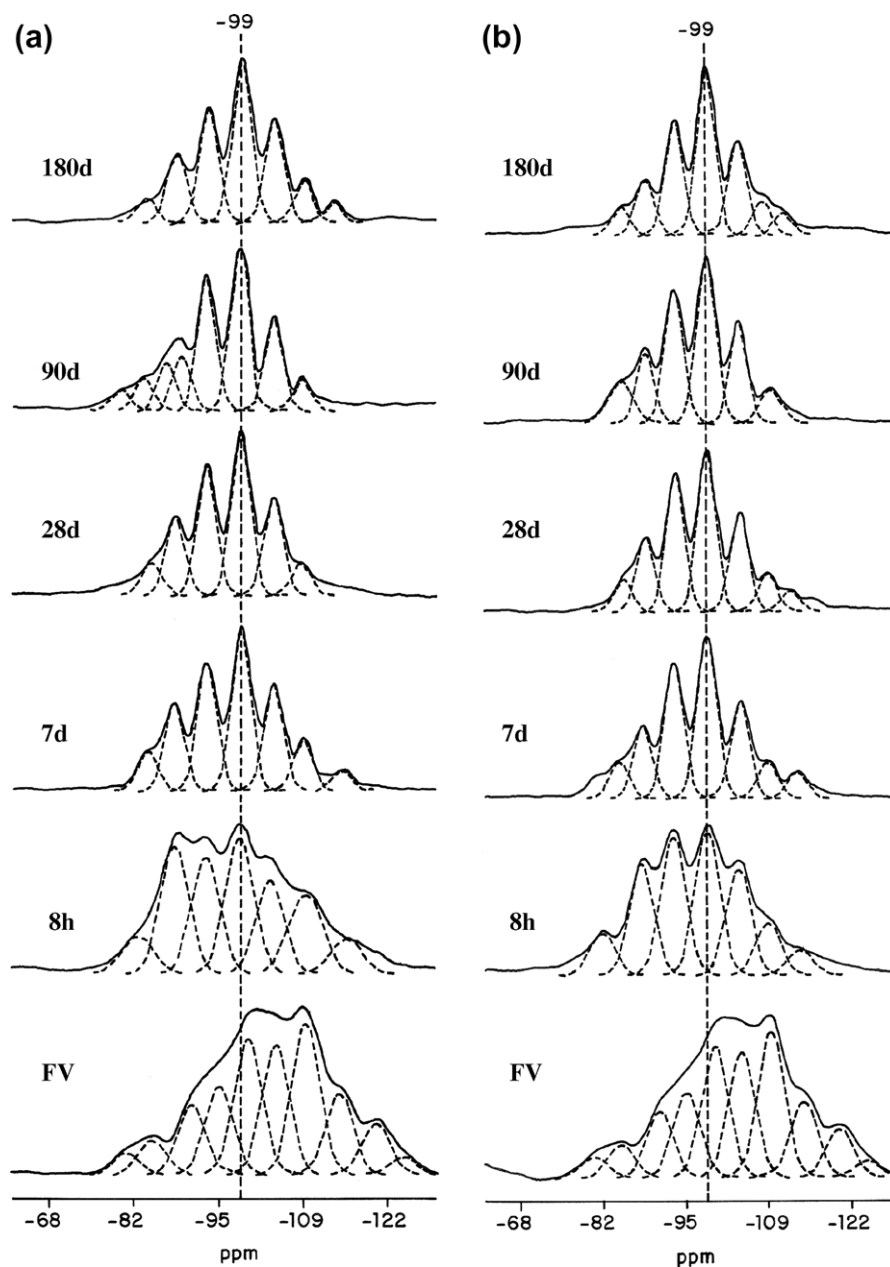


Fig. 4.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR-MAS spectra of AAFA pastes activated with solution (a) N and (b) W15.

environments; in other words, the degree of disorder was greater in this tectosilicate than in the preceding cases. These spectra showed practically no well-defined peaks until after 180 days of thermal treatment.

The centre of gravity of the eight-hour to ninety-day in W50 samples was about 5 ppm less negative than in the 180-day samples. XRD analysis showed that the zeolite initially forming in these samples was zeolite Y [17,18,28] with  $^{29}\text{Si}$  NMR-MAS signals at  $-84$ ,  $-87$ ,  $-93$ ,  $-100$ , and  $-106$  ppm, attributed to silicon tetrahedra surrounded, respectively, by  $\text{Al}_4$ ,  $\text{SiAl}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_1$  and  $\text{Si}_4$ . The maximum intensity band on the 180day spectrum was centred over  $-99$  ppm, a finding indicative of the depletion of zeolite Y and the appearance of phillipsite (Fig. 3b) corroborated by XRD. This would explain the shift in all the

bands toward more negative values:  $-89.1$ ,  $-93.4$ ,  $-98.6$ ,  $-103.6$  y  $-108.6$  (see Table 5, Fig. 5b).

As in the samples activated with solutions N and W15, the centre of gravity on the W84 spectra was also recorded at  $-99$  ppm. The deconvolution of these spectra again showed a series of peaks at  $-89$ ,  $-94$ ,  $-98$ ,  $-104$  and  $-108 \pm 1$  ppm, allocated to environments in which the Si is surrounded by 4, 3, 2, 1, and 0 Al, respectively (see Table 5).

In all the samples analyzed, the signals appearing on W50 and W84 spectra at values lower than  $-80$  ppm were associated with less condensed, residual species [17,18] and the peaks at values higher than  $-108$  ppm with the  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  environments found in quartz and cristobalite [17,18].

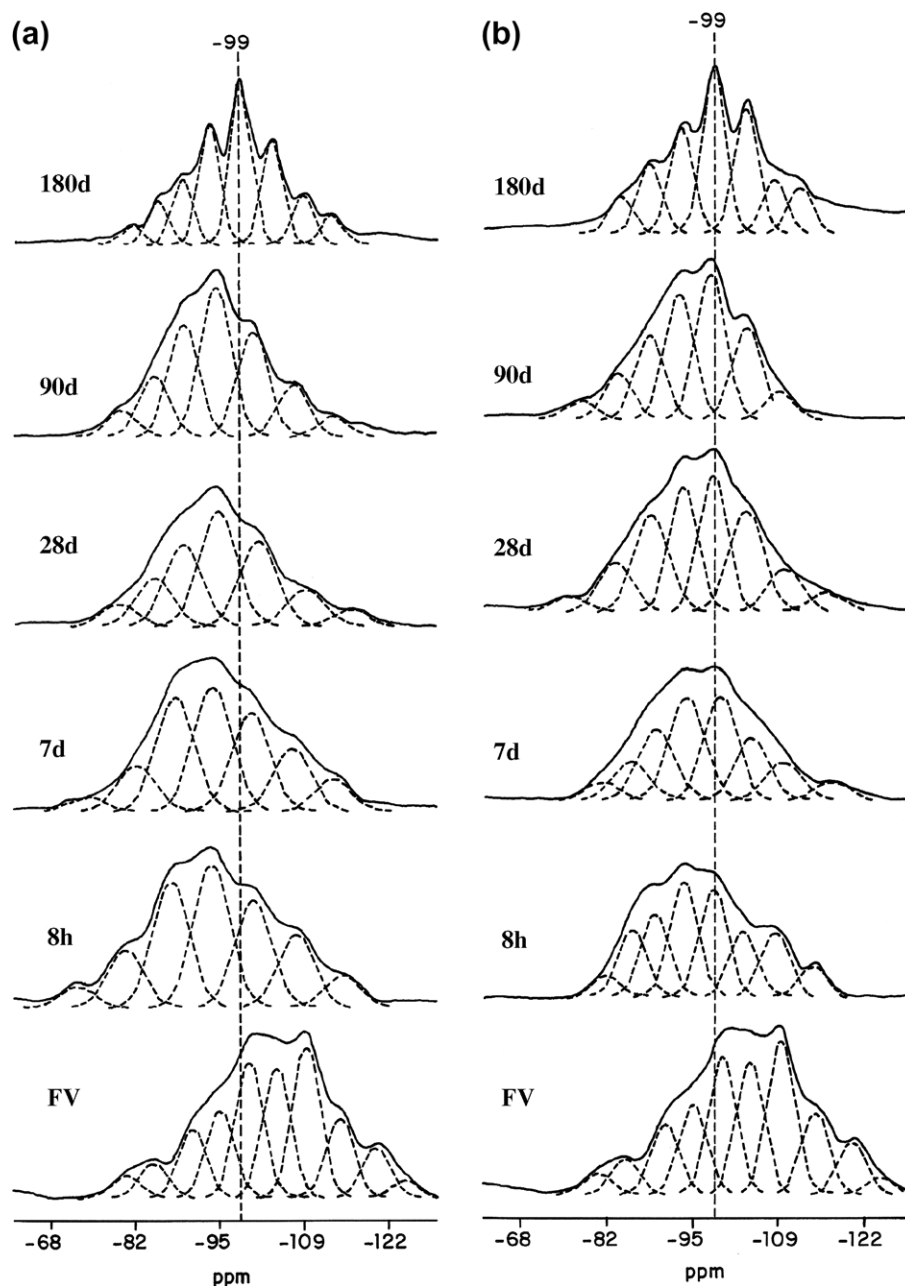


Fig. 5.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR-MAS spectra of AAFA pastes activated with solution (a) W50 and (b) W84.

Table 4

$^{29}\text{Si}$  chemical shifts in zeolites (standard data)

Zeolite	Unit cell composition	Symbol	(Si/Al) $_{\text{NMR}}$	$^{29}\text{Si}$ chemical shifts (ppm from TMS)					Ref.
				Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
Hydroxysodalite	$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	HS	1.0	-84.5					[23]
Ca chabazite	$\text{Ca}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{27} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	Cb–Ca	2.6		-94.0	-99.4 <sup>a</sup>	-104.8	-110.0	[17,18]
	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]13\text{H}_2\text{O}$	Cb–Ca	2.0		-94.0	-99.4 <sup>a</sup>	-104.8	-110	[24]
Na chabazite	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Si/Al = 2	Cb–Na	1.84	-88.6	-93.2	-98.5 <sup>a</sup>	-104.2	-109.7	[25]
Na phillipsite	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.5}\text{K}_{0.6}\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{16} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	Pt	1.9	-87.5	-92.0	-98.0 <sup>a</sup>	-103.5	-108.0	[26,27]
NaP zeolite	$\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P	1.6/1.9	-88	-92	-97	-102	-107	[17]
Faujasite		F	2.0	-84.0	-88.6	-93.7	-98.6	-104.6	[17,19]
NaY zeolite	$\text{Na}_{1.88}\text{Al}_2\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13.54} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Na–Y	2.0/ 2.4	-83.8	-89.2	-94.5 <sup>a</sup>	-100.0	-105.5	[17,18,28]

<sup>a</sup> Highest intensity peak.

Table 5  
<sup>29</sup>Si NMR signals

Sample		Residual xylanol group		Aluminosilicate gel					Q <sub>x</sub> <sup>4b</sup>	Ref. zeolite <sup>c</sup>	(Si/Al) <sup>d</sup> <sub>NMR</sub>
		Si(4Al)		Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)			
N	8 h		–82.4	–88.2	–93.2	–98.5 <sup>a</sup>	–103.5	–109.2	–118.9	S, C	1.85
	7 d		–83.9	–88.2	–93.3	–98.9 <sup>a</sup>	–104.0	–108.8	–115.1	S, C	1.83
	28 d		–84.5	–88.3	–93.3	–98.7 <sup>a</sup>	–104.0	–180.4		S, C	1.78
	90 d	–79.4	–83.2	–89.3	–93.3	–98.6 <sup>a</sup>	–104.0	–108.7		S, C	1.83
				–86.9 <sup>c</sup>							
	180 d		–83.6	–88.5	–93.5	–98.9 <sup>a</sup>	–104.1	–109.0	–115.9	S, C	1.87
W15	8 h	–81.5		–87.9	–93.2	–98.7 <sup>a</sup>	–103.9	–108.8	–114.2	S, C	1.76
	7 d		–84.3	–88.2	–93.3	–98.7 <sup>a</sup>	–104.3	–108.8	113.6	S, C	1.81
	28 d		–84.9	–88.7	–93.5	–98.8 <sup>a</sup>	–104.1	–108.7	–112.4	S, C	1.82
	90 d		–84.5	–88.5	–93.4	–98.7 <sup>a</sup>	–104.1	–109.4		S, C	1.81
	180 d		–84.6	–88.7	–93.5	–98.7 <sup>a</sup>	–104.0	–108.0	–111.4	S, C	1.88
W50	8 h	–72.2	–80.0	–	–87.3	–93.7 <sup>a</sup>	–100	–107.6	–115.1	–	2.02
	7 d	–73.7	–81.7	–	–87.9	–94.0 <sup>a</sup>	–100.1	–106.8	–113.6	–	2.04
	28 d		–78.9	–84.5	–89.2	–94.4 <sup>a</sup>	–100.4	–106.8	–113.6	Y	1.95
	90 d		–78.9	–84.5	–89.2	–94.4 <sup>a</sup>	–100.4	–106.8	–113.5	Y	1.95
	180 d	–80.7	–85.1	–89.1	–93.4	–98.6 <sup>a</sup>	–103.6	–108.6	–113.2	Pt	1.91
W84	8 h	–81.3	–85.5	–89.1	–93.7	–98.4	–103.1	–108.1	–114.2	–	1.82
	7 d	–80.6	–85.2	–89.3	–94.2	–99.6	–105.8	–111.1	–117.3	–	1.74
	28 d	–74.5	–81.9	–87.2	–92.7	–97.9	–103.2	–109.3	–116.5	P	1.78
	90 d	–80.6	–85.2	–89.3	–93.4	–98.1 <sup>a</sup>	–103.4	–108.0		P, Pt	1.77
	180 d		–83.4	88.0	–93.0	–98.1 <sup>a</sup>	–103.4	–108.1	–111.8	P, Pt	1.80

<sup>a</sup> Highest intensity peak.<sup>b</sup> Silica polymorphs [17]: quartz (–108); coesite (–108, –113.9); cristobalite (–108.5); tridymite (–109 to –114).<sup>c</sup> S = Hydroxysodalite, C = Na-chabazite, Y = zeolite Y, P = zeolite P and Pt = phillipsite.<sup>d</sup> Calculated from the Engelhard equation [17].<sup>e</sup> Signal associate to mullite present in the starting fly ash [8,11,16].

#### 4. Discussion

The alkali activation of fly ash is a process where the glassy constituents of the fly ash are transformed into compact cement [15]. This process can be divided in different stages [7,8,29]: In the initial or *dissolution* stage, the fly ash comes into contact with the alkaline solution. The OH<sup>–</sup> ions present in the reaction medium sever the Si–O–Si, Si–O–Al and Al–O–Al covalent bonds of the vitreous fly ash. Previous studies showed that aluminium initially dissolves at a faster rate than silicon. As the process continues, Si and Al are leached out of the ash stoichiometrically; and when the Al is depleted the rate of silica dissolution declines [30–32].

The silicon and aluminium ions released into the medium form Si–OH and Al–OH groups. In the second, *gel formation* stage, the ionic species present in the solution (silicate and aluminate ions) condense to form Si–O–Al and Si–O–Si bonds, giving rise to an aluminosilicate gel, responsible for the cementing properties of the material. This product is characterized by a three-dimensional structure whose cavities house alkaline cations that offset the charge imbalance.

In the absence of soluble silicates in the activating solution, the stage believed to govern kinetics is the dissolution of the Al and Si released by the fly ash. Since Al–O bonds are more readily broken than Si–O bonds, the Al concen-

tration in the reaction medium rises in the early phases of the reaction. The Al and Si tetrahedra have time to organize before precipitating, giving rise to the formation of more orderly aluminosilicate gels. Well-defined <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectra are then obtained and a high degree of zeolitization is observed at the earliest reaction times (8 h [8]).

Given that the Si/Al ratios less than 1 are not possible (Loewenstein's rule) even where there is an excess of Al, the result of activation is a relatively scantily condensed aluminosilicate with a profusion of silicon in Q<sup>4</sup>(4Al) units (see Fig. 4a, material N). This would partially explain the presence of hydroxysodalite with an Si/Al ratio of 1 after eight hours. The rest of the material subsequently dissolves and both Al and Si migrate from the ash to the medium. The gel then gains in silica content and in the amount of Q<sup>4</sup>(2Al) and Q<sup>4</sup>(1Al) units. Fig. 6 compares the variation in intensity of the aluminium-rich structural units (Q<sup>4</sup>(4Al) + Q<sup>4</sup>(3Al)) to the variation in the silicon-rich units (Q<sup>4</sup>(2Al) + Q<sup>4</sup>(1Al)).

The NMR spectra of the system N show a centre of gravity at around –99 ppm (see Fig. 4). A comparison of these spectra with zeolite profiles reveals similarities with spectra reported for Na-chabazite [8,11,17,18,24,25,33] (zeolite detected by XRD, see Fig. 3a). Si/Al ratios were determined by applying Engelhard's equation [17] and assuming that the Loewenstein rule holds. In N-type pastes

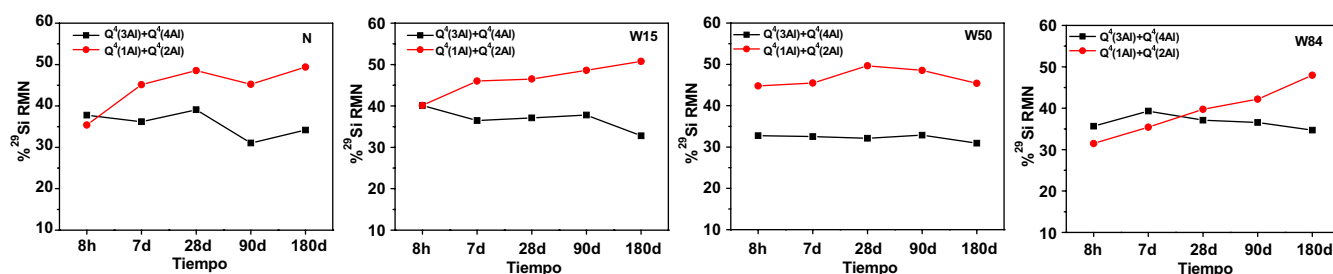


Fig. 6. Variation in aluminium-rich ( $Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$ ) and silicon-rich ( $Q^4(2Al) + Q^4(1Al)$ ) environments with reaction time, deduced from the  $^{29}Si$  MAS NMR spectra for alkali-activated fly ash materials.

the Si/Al value is about 1.87, very close to the nominal ratio (1.89) as shown in Fig. 7.

In systems W15, W50 and W84, the presence of soluble silica in the medium, provided by the activator, would be expected to affect both the dissolution process and the nature of the chemical species initially forming. From the outset, when the aluminium released reacts with the silicon ions in the solution, it forms compounds whose Si/Al ratios are  $\geq 1$ . Higher concentrations of chemical species in the medium should shorten the time needed to induce gel formation. However, this assertion is not entirely accurate, because the gel formation kinetics is also partially conditioned by the amount and type of polymeric species (monomers, dimers and so on) present in the reactional medium.

In the alkaline solutions studied, the degree of polymerization varied significantly with the  $SiO_2/Na_2O$  ratio (see Fig. 2). These results concur with findings previously reported [17–21], according to which mean silicate ion connectivity depends on the  $SiO_2/Na_2O$  ratio and to a lesser extent on silica concentration. The fraction of Si in the form of  $Q^0$  and  $Q^1$  units declines with increasing  $SiO_2/Na_2O$  ratios, while the  $Q^2_{cycle}$  unit content grows. In other words, the degree of silicate ion polymerization in the alkali-

solutions climbs with the rise in the silica/cation ratio or silica concentration [17–21].

In systems activated with solution W15 (1.62% soluble silica, 100% monomer), the monomeric soluble silicates ( $Q^0$  units) in solution readily react with the aluminate anions ( $Al(OH)_4^-$ ) released during fly ash dissolution, resulting in the fairly rapid formation of an initial alkaline aluminosilicate gel (Si/Al ratio = 1). These more labile, less stable species allow for a higher degree of structural organization and densification of the gel prior to hardening. High resolution spectra are obtained from eight hours onward, with the percentage of  $Q^4(2Al) + Q^4(1Al)$  units consistently larger than the percentage of  $Q^4(4Al) + Q^4(3Al)$  units (see Fig. 6). In this case, as in the case of the materials activated with solution N, the centre of gravity is located at around  $-99$  ppm. As the reaction progresses, the Si content in this gel rises, eventually raising the Si/Al ratio (1.88) to a value very close to the nominal 1.98 (see Fig. 7). However the most significant difference between systems N and W15 is the slight shortening of the polymerization–crystallization stage. Kinetically speaking, this process is more effective in system W15 than in system N (which contains no additional soluble silicates).

**System W50**, soluble silica content = 5.40%, 85% of which in monomeric or dimeric form; spectral patterns are less sharply defined than in the preceding systems due to the higher degree of polymerization. The centre of gravity of the spectrum is observed to shift to values 5 ppm less negative, even in eight-hour to ninety-day samples. According to the literature [34,35], dimers can react more rapidly than monomers with the Al from the fly ash solution; this, in conjunction with the higher concentration of Si, gives rise to the formation of initially metastable gels with Si/Al ratios  $> 2$ . The formation of such Si-rich gels explains why it takes more time for zeolites with Si/Al ratios  $\geq 2$  (zeolite Y-type) to crystallize. Gel metastability is the outcome of the shift in the centre of gravity taking place between 90 h and 180 days, produced by the transformation of zeolite Y into phillipsite (Oswald's rule, [36–38]) see Fig. 8 [22].

Fig. 6 shows that the percentage of silica-rich units is much higher than the percentage of alumina-rich units.

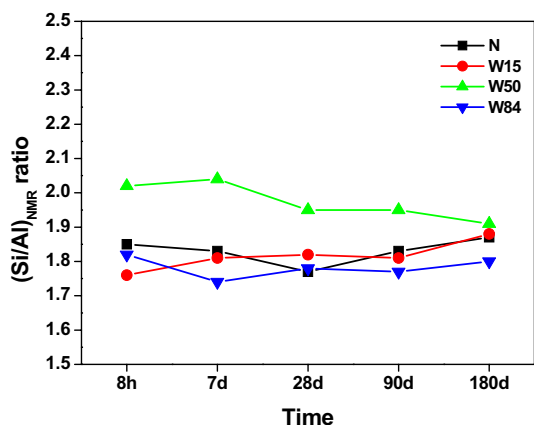


Fig. 7. Si/Al ratios versus time in fly ash activated with solutions: N; W15; W50 and W84.

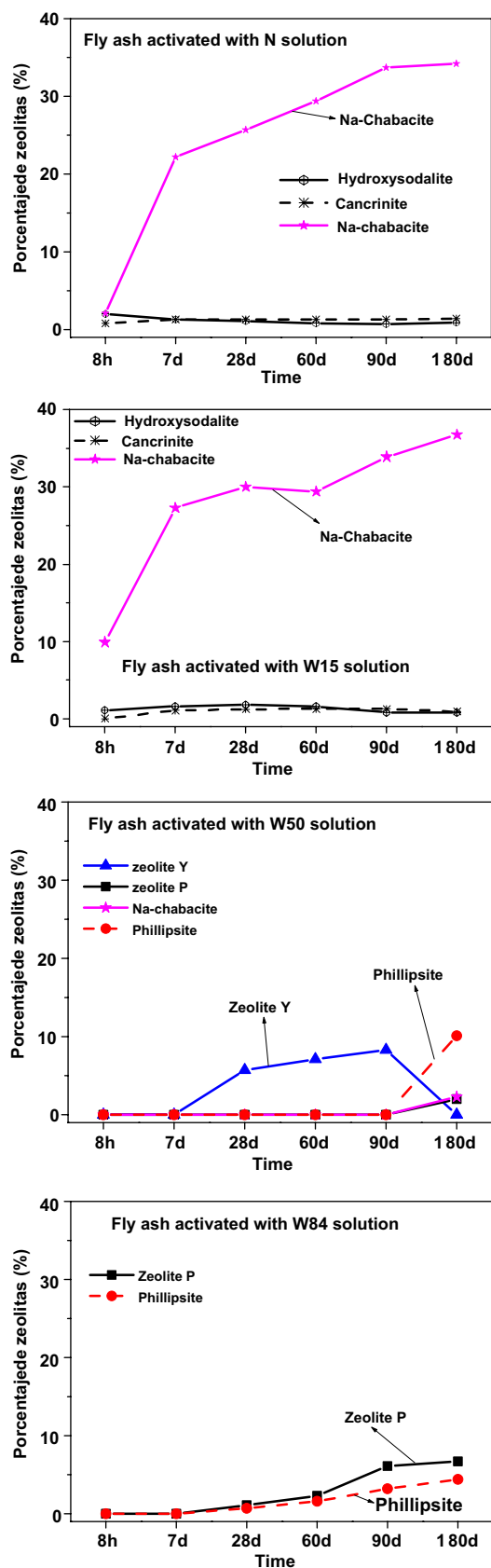


Fig. 8. Percentage of zeolite phases in the matrices studied vs curing time (data obtained with XRD, using Rietveld methodology [22]).

Nonetheless, as the reaction progresses and the amount of Al and Si released by the ash increases, the system evolves toward its most thermodynamically stable composition, with 180-day Si/Al ratios of 1.91, very similar to the nominal 2.02 and to the values obtained in other systems. That is to say, the formation of these units with such solutions is more a result of favourable kinetics than of thermodynamic stability.

It is true that in previous papers [8] authors had established the quick formation of a Al-rich gel in the initial stages of the fly ash activation and that this gel evolved with time to a Si-rich phase. However in those previous investigations the alkali activation of the fly ash was carried out without the incorporation of soluble silica to the activating dissolution. Perhaps in this particular system the evolution of the Al-rich phase to a Si-rich gel is so quick that it has not been possible to detect it due to the experimental procedure followed in the investigation. In any case it is clear that system W50 has a different behavior than the rest of the investigated systems. Causes are not still clear and consequently authors will face this problem in future research actions.

**System W84**, soluble silica content = 9.07%;  $\approx 50\%$  in the form of cyclic trimers: in this case the addition of a larger amount of more highly polymerized silicates (see Fig. 5) fails to generate well defined spectra even at 90 days. Nonetheless, similarities can be observed between this system and systems N and W15 in terms of both the centre of gravity (around  $-99$  ppm) and the Si/Al ratio, which increases with time, to 1.80 as 180 days as shown in Fig. 7, slightly lower than the nominal ratio of 2.10.

According to the literature [34,35], cyclic silicate trimers react relatively slowly with the Al from fly ash. The phases formed are nonetheless fairly stable, which may be what retards the subsequent reaction of the material. In addition, when more highly polymerized silica is added, the gel restructuring rate also declines [30,34,35]. The gel begins to harden while a substantial portion of the ash has yet to react and only small amounts of gel have formed [22].

That would explain why lower initial reaction rates were observed in this case (the eight-hour reaction rate for W84 was 35.47% and the seven-day rate was 39.18%, whereas the seven-day rates for W50, W15 and N were 51.58%, 54.44% and 51.30%, respectively) and the compounds formed had a lower Si/Al ratio. The decline in the reaction rate can also be deduced from the results in Fig. 6 where, despite an initially higher silica content in W84, the compounds richer in silica did not form until the 28th day.

The findings of this study show that the Si/Al ratio should not be increased indefinitely. There appears to be a threshold value of around 2, the composition toward which different systems tends regardless of the initial conditions, possibly because it constitutes the most thermodynamically stable state. Similar results have been reported



using fly ash with different Si/Al ratios [4,8], or metakaolin [30].

## 5. Conclusions

The primary reaction product of the alkali activation of fly ash is an amorphous gel consisting in a polymeric, cross-linked aluminosilicate network whose Si/Al ratio depends on curing time and the nature of the alkaline activator used.

The nature of the alkali activator plays an instrumental role in the kinetics, structure and composition of the gel initially formed. The addition of soluble silica affects the intermediate stages of the activation reaction but not the final result.

The present study shows that the degree of polymerization of the predominant silica species in the activating solutions used has the following effects: (1) monomers and dimers shorten the time needed to induce gel-formation reactions; (2) the presence of a higher percentage of dimers leads to the speedier formation of gels, which are, however, less thermodynamically stable; and (3) the presence of cyclic silicate trimers gives rise to initially more stable gels that retard the subsequent reaction of the ash.

## Acknowledgements

Funding for this research was provided by the Directorate General of Scientific Research under project BIA2004-04835; a post-doctoral contract associated with the study was awarded by the CSIC and co-financed by the European social fund (REF. I3P-PC2004L).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.062](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062).

## References

- [1] P.V. Krivenko, Alkali cements, in: First International Conference of Alkaline Cements and Concretes, Ukraine, Kiev, 1994, pp. 11–129.
- [2] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1323–1329.
- [3] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, *J. Materials Science* 42 (2007) 2917–2933.
- [4] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, C. López-Hombrados, *ACI Mater. J.* 103 (2) (2006) 106–112.
- [5] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Mater. Construc.* 287 (57) (2007) 5–20.
- [6] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 49–66.
- [7] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Fuel* 82 (2003) 2259–2265.
- [8] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 91 (2006) 111–119.
- [9] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 86 (2005) 207–214.
- [10] M. Criado, A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, *Microp. Mesopor. Mat.* [doi:10.1016/j.micromeso.20007.02.055](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.20007.02.055).
- [11] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1141–1145.
- [12] J.S.J. van Deventer, P. Duxson, G.C. Lukey, *Langmuir* 22 (2006) 8750–8757.
- [13] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, *Fuel* 84 (2005) 2048–2054.
- [14] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Cement Concr. Res.* 35 (2005) 1984–1992.
- [15] A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M.M. Alonso, M.A.G. Aranda, *Fuel* 85 (2006) 625–634.
- [16] S. Gomes, M. François, *Cement Concr. Res.* 30 (2000) 175–181.
- [17] G. Engelhardt, D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates, Zeolite*, Ed. Wiley, Londres, Inglaterra, 1987.
- [18] J. Klinowski, *Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, progress in NMR spectroscopy* 16 (1984) 237–309.
- [19] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, W. Wieker, D. Hoebbel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418 (1) (1975) 17–28.
- [20] R.K. Harris, C.T.G. Knight, *J. Mol. Struct.* 78 (1982) 273–278.
- [21] R.K. Harris, J. Jones, C.T.G. Knight, R.H. Newman, *J. Mol. Liquids* 29 (1984) 63–74.
- [22] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, A. Palomo, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 671–679.
- [23] G. Engelhardt, S. Luger, J.Ch. Buhl, J. Felsche, *Zeolites* 9 (1989) 182–186.
- [24] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4992–4996.
- [25] P.S. Neuhoff, J.F. Stebbins, D.K. Bird, *Am. Mineral.* 88 (2003) 410–423.
- [26] A. Madani, A. Aznar, J. Sanz, J.M. Serratos, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 760–765.
- [27] M. Kato, H. Nishido, *Micropor. Mesopor. Mater.* 61 (2003) 261–371.
- [28] X.S. Zhao, G.Q. Lu, H.Y. Zhu, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 245–251.
- [29] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, *Cement Concr. Res.* 35 (2005) 1204–1209.
- [30] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 269 (2005) 47–58.
- [31] E.H. Oelkers, S.R. Gislason, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 3671–3681.
- [32] S.J. Kohler, F. Dufaud, E.H. Oelkers, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 3583–3594.
- [33] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Ed. Wiley, 1988.
- [34] M.R. Anseau, J.P. Leung, N. Sahai, T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8023–8032.
- [35] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Ed. Wiley, New York, 1979.
- [36] R. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Ed. Academic Press, England, 1982.
- [37] T. Threlfall, *Org. Process Res. Develop.* 7 (2003) 1017–1027.
- [38] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Ed. Krieger, Florida, USA, 1974.

## **PROCEEDINGS A CONGRESOS**

- 1. TIPO DE PARTICIPACIÓN:** Com. Oral    **PUBLICACIÓN:** Proceeding  
**CONGRESO:** “Cement and Concrete Science” Incorporating 1<sup>st</sup> HFW Taylor Memorial Lecture.  
**LUGAR DE PRESENTACIÓN:** University of Leeds, Leeds (UK). **AÑO:** 8- 9<sup>th</sup> September 2003  
**AUTORES:** M. Criado, A. Fernández-Jiménez; A. Palomo.  
**TÍTULO:** *Microesructural features of fly ash based cementitious geopolymers*
- 2. TIPO DE PARTICIPACIÓN:** Com. Oral    **PUBLICACIÓN**  
**CONGRESO:** Nanotechnology in Construction  
**LUGAR DE PRESENTACIÓN:** Bilbao (Spain). **AÑO:** 13-16<sup>th</sup> November 2005  
**AUTORES:** A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, M. Criado and M Alonso  
**TÍTULO:** *The alkali activation process of fly ashes. A description from macro to nanoescale*
- 3. TIPO DE PARTICIPACIÓN:** (Com. oral) **PUBLICACIÓN:** ISBN 84-8158-323-5  
**CONGRESO:** IX Congreso Nacional de Materiales  
**LUGAR DE PRESENTACIÓN:** Vigo, España **AÑO:** 20-22 Junio 2006  
**AUTORES:** M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo  
**TÍTULO:** *Caracterización mediante FTIR de los productos de reacción obtenidos en la activación alcalina de cenizas volantes*  
**REF:** Vol II, p.881-884

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS QUÍMICAS.

Autora: MARÍA CRIADO SANZ

Título: NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES BASADOS EN LA  
ACTIVACIÓN ALCALINA DE CENIZAS VOLANTES.  
CARACTERIZACIÓN DE GELES N-A-S-H EN FUNCIÓN DEL  
CONTENIDO DE SÍLICE SOLUBLE. EFECTO DEL  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Directores: Dr. ÁNGEL PALOMO SÁNCHEZ  
Dra. ANA FERNÁNDEZ JIMÉNEZ

Realizando el acto de defensa y lectura de la Tesis el día ..... de ..... de  
2007 en Madrid.

Tribunal nombrado por el Mgfc. Y Excmo. Sr./Sra. Rector de la Universidad  
Autónoma de Madrid:

Presidente Dr./Dra. ....

Vocal Dr./Dra. ....

Vocal Dr./Dra. ....

Vocal Dr./Dra. ....

Secretario Dr./Dra. ....

EL PRESIDENTE

EL SECRETARIO

LOS VOCALES